ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией **академика Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА**

Том 1

Физико-химические основы неорганической химии

Допущено
Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия»

Москва
ACADEMA
2004

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Н52

Рецензенты:
зав. кафедрой неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, д-р хим. наук, профессор *И.П. Горелов*;
зав. учебно-методическим отделом Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Высшего химического колледжа РАН, д-р хим. наук, профессор *А.Б. Ярославцев*

Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 1: Физико-
Н52 химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков; — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 240 с.
ISBN 5-7695-1446-9

Изложены физико-химические основы неорганической химии в соответствии с программой для химических факультетов университетов. Подробно рассмотрены основы химической термодинамики и кинетики, строение атома и строение вещества.

Учебник предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия».

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 5-7695-1446-9(т. 1)
ISBN 5-7695-1437-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

В классических университетах России химическое образование традиционно начинается с курса неорганической химии, содержание которого существенно отличается от одноименного в большинстве зарубежных университетов. Там, как правило, неорганической химии, преподаваемой на старших курсах, предшествует изучение физической, аналитической и органической химии, которые формируют фундамент химических знаний. Несомненно, что отечественный опыт химического образования более соответствует исторической логике развития химии, но одновременно создает немало трудностей, обусловленных отсутствием у студентов-первокурсников физико-химической подготовки, необходимой для изучения основ неорганической химии на уровне современных теорий и представлений.

Образовательный стандарт по специальности 011000 «Химия», принятый в 1999 г., но пока не обеспеченный в полной мере учебной литературой, призван в определенной мере устранить эти недостатки.

Многие учебники по неорганической химии несомненно заслуживают внимания. К ним относятся, в частности, книги, написанные Н.С. Ахметовым, Я.А. Угаем, М.Х. Карапетьянцем, С.И. Дракиным, А.В. Суворовым, А.Б. Никольским. Предлагаемый вашему вниманию учебник создан коллективом преподавателей кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова на основе их многолетнего опыта и полностью соответствует государственному образовательному стандарту по специальности 011000 «Химия» и программе подготовки бакалавров по направлению 510500 «Химия». Учебник издается в трех томах. В первом томе изложены физико-химические основы неорганической химии. Во втором томе будет рассмотрена химия элементов главных групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Наконец, в третьем томе предполагается рассмотреть химию *d*- и *f*-элементов. Основное внимание уделено установлению взаимосвязей между строением веществ и их превращениями в неорганических системах для различных элементов Периодической системы. Понимание этих взаимосвязей открывает путь к созданию неорганических веществ и материалов с принципиально новыми функциональными и конструкционными свойствами. Ярким подтверждением плодотворности такого подхода является появление новых поколений сверхпроводящих купратов, манганитов с колоссальным магнитным сопротивлением и нанокомпозитов с полупроводниковыми квантовыми точками, в создание которых значительный вклад внесли сотрудники химического факультета и факультета наук о материалах МГУ. Освоение теоретического материала по неорганической химии немыслимо без экспериментальной работы в лаборатории. В единый методический комплект вместе с данным учебником входит «Практикум по неорганической химии», написанный коллективом авторов под редакцией академика Ю.Д. Третьякова.

При написании учебника помимо широко известных книг Н. С. Ахметова, Б. В. Некрасова и других, давно ставших классическими, авторы активно использовали опыт последних изданий учебников П. Эткинса, Н. Гринвуда, Дж. Хьюи, К. Хаускрофт, часть из которых практически неизвестна российской студенческой аудитории по причине отсутствия переводов на русский язык.

Учебник предназначен для студентов химических факультетов университетов и технических вузов, будет полезен аспирантам, научным работникам и учащимся старших классов, интересующимся химией.

Авторы старались учесть богатый опыт и традиции преподавания неорганической химии на химическом факультете МГУ, материалы методических пособий, написанных преподавателями кафедры — И. Э. Грабоем, Н. А. Добрыниной, И. А. Пресняковым, В. И. Путляевым, М. Г. Розовой, Г. В. Шпанченко, А. В. Шевельковым. Ценные советы и критические замечания были получены от многих преподавателей и сотрудников кафедры неорганической химии — А. И. Жирова, Е. А. Лавут, И. В. Морозова, Н. Н. Олейникова, В. И. Путляева, М. Г. Розовой, А. М. Гаськова и др. Авторы особенно благодарны А. В. Шевелькову, ознакомившемуся с текстом рукописи и сделавшему много полезных и ценных замечаний. При подборе иллюстраций и технической подготовке рукописи неоценимую помощь оказали А. В. Лукашин, С. Я. Истомин, Р. В. Панин, С. И. Липник, И. Г. Тимохин, М. П. Никифоров, К. С. Напольский, С. Н. Саввин, Л. В. Боровских, В. А. Вертлиб, П. М. Столяров, К. М. Трофимов, П. С. Бердоносов, С. Н. Семенов.

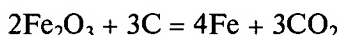
Авторы благодарят рецензентов книги — заведующего кафедрой неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета профессора И. П. Горелова и профессора Высшего химического колледжа РАН А. Б. Ярославцева.

Свои критические замечания и предложения по улучшению рукописи авторы просят направлять по адресу: 119899 Москва, Воробьевы Горы, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии.

Авторы

ОБРАЩЕНИЕ АКАДЕМИКА Ю.Д.ТРЕТЬЯКОВА К МОЛОДЕЖИ

Трудно сказать, откуда берет начало неорганическая химия, но несомненно, что к ее истокам можно отнести деятельность первобытного человека, бросившего в костер куски природного гематита Fe_2O_3 и, тем самым, впервые осуществившего восстановление его углеродом в соответствии с уравнением химической реакции



$$2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$$

Освоение человечеством основ металлургии ознаменовало революционный перелом в истории цивилизации — переход от бронзового века к железному. И хотя с того момента прошло несколько тысячелетий, эту реакцию исследуют и по сей день. Во-первых, из-за ее исключительной важности в современной металлургии и металловедении, а, во-вторых, из-за появления новых физико-химических методов исследования состава, структуры и спектров продуктов восстановления как в объеме системы (до нанометровых размеров — порядка 10^{-9} м), так и во времени (до пикосекундных промежутков — порядка 10^{-12} с).

Но железо — лишь один из химических продуктов, полученных человеком. Общее же число химических соединений, синтезированных искусственно или выделенных из природного сырья, составляет около 20 млн с возможным периодом удвоения их числа, равным 8 годам.

Если же принять во внимание, что химикам приходится иметь дело не только с чистыми химическими веществами, но и с разнообразными растворами и механическими смесями, то число объектов химического исследования становится неопределенно большим и, несомненно, требует системного подхода, основанного на грамотном использовании фундаментальных химических законов, установленных в результате обобщения многочисленных экспериментальных данных. В их число входят основные законы химической термодинамики и кинетики, периодический закон Д.И.Менделеева и его графическое изображение в виде Периодической системы химических элементов, квантовые законы, описывающие поведение микрообъектов, включая электроны, атомы и молекулы, модели химической связи в молекулах, кристаллах, координационных соединениях и т.д.

Все они в той или иной мере рассматриваются в настоящем учебнике, хотя ограниченная подготовка студентов-первокурсников по математике, физике и механике, естественно, заставила авторов ограничить изложение теоретических концепций достаточно элементарным уровнем.

При всех условиях следует иметь в виду, что химия — не математика и помимо логических построений требует обширных эмпирических знаний и интуиции, роль которой исключительно важна. В химии по-прежнему существуют такие области исследования, успех в которых определяется творческими способностями отдельных личностей, и в этом отношении химическое твор-

чество оказывается сродни художественному. В этой связи уместен вопрос, сколько надо поэтов или художников, способных создать творение, соизмеримое с трагедиями У. Шекспира или Тициана. Этот же вопрос можно адресовать и по отношению к открытиям М. Ломоносова и А. Лавуазье, А. Авогадро и И. Берцелиуса, Ж. Пруста и Н. Курнакова, Д. Гиббса и С. Аррениуса, Д. Менделеева и Р. Хоффмана, А. Ле Шателье и М. Кюри-Складовской, Л. Полинга и И. Пригожина и многих других химиков-исследователей.

В заключение следует отметить, что в условиях дефицита энергии, минерального сырья, воды и экологически чистой окружающей среды человечество не в силах справиться с социальными проблемами без интенсивного развития химии и применения ее достижений. Достаточно сказать, что свыше 90 % потребляемой энергии общество получает, используя химические превращения. И если современная энергетика создает множество экологических проблем, то виновата в этом отнюдь не химическая наука, а неграмотное или недобросовестное использование того, что является продуктом ее деятельности, будь то химические процессы, продукты или материалы.

Академик Ю. Д. Третьяков

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ТОМУ

В первом томе (авторы М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков) рассмотрены физико-химические основы неорганической химии, необходимые для последующего изложения химии элементов, простых веществ и соединений.

В первой главе книги изложены основы химической термодинамики и описано их применение к разнообразным физико-химическим системами и превращениям, включая фазовые равновесия, окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции. Впервые в учебнике по неорганической химии введен раздел, посвященный начальным представлениям о неравновесной термодинамике. Далее рассмотрены наиболее общие положения химической кинетики, в том числе и для твердофазных реакций. Лишь затем следуют разделы, посвященные современным представлениям о строении атома и химической связи. В этой части достаточно подробно для учебника по неорганической химии для студентов младших курсов изложены вопросы строения твердого тела и комплексных соединений. В книге также рассмотрены некоторые отдельные аспекты радиохимии, происхождения химических элементов и геохимии. Принятая последовательность изложения материала соответствует многолетней практике преподавания неорганической химии на первом курсе химического факультета МГУ.

Каждый раздел книги сопровождается подробным разбором задач, а в конце всех глав помещены вопросы и задания. В Приложениях приведены таблицы термодинамических величин и другие вспомогательные материалы.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

P — давление
p — парциальное давление
c — теплоемкость
C — концентрация
a — активность
K — термодинамическая константа равновесия
$K_{дисс}$ — константа диссоциации
$K_{г}$ — константа гидролиза
K_{w} — ионное произведение воды
$K_{уст}$ — константа устойчивости
K_{a} — константа кислотности
K_{b} — константа основности
k — константа скорости
v — скорость реакции
ν — частота
$\tilde{\nu}$ — волновое число
ПР — произведение растворимости
E — электродный потенциал
$\Delta_f H$ — энтальпия образования
$\Delta_r H$ — энтальпия реакции
$\Delta H_{пл}$ — энтальпия плавления
$\Delta H_{кип}$ — энтальпия кипения
$\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения
$\Delta H_{гидр}$ — энтальпия гидратации
$\Delta H_{ат}$ — энтальпия атомизации
$\Delta H_{дис}$ — энтальпия диссоциации
U° — энергия кристаллической решетки
ΔU — изменение внутренней энергии
$\Delta_r S$ — изменение энтропии реакции
$\Delta_r G$ — изменение энергии Гиббса реакции
$\overline{G}$ — молярная энергия Гиббса
μ — химический потенциал
$\mu_{эфф}$ — эффективный магнитный момент
I_1 — первый потенциал ионизации
A_e — сродство к электрону
χ — электроотрицательность
Z — порядковый номер
$Z_{эфф}$ — эффективный заряд ядра

Глава 1
НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика — раздел химии, изучающий энергетику химических и фазовых превращений, направление протекания процессов в физико-химических системах, химические и фазовые равновесия.

Термодинамика (дословно — наука о движении тепла) базируется не на постулатах, а на экспериментально подтвержденных объективных закономерностях, сформулированных в основных началах. Первое начало термодинамики является выражением закона сохранения энергии, а второе указывает направление самопроизвольного протекания процесса. На основании термодинамических расчетов можно, например, утверждать, что реакция

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

открывающая путь к созданию экологически чистой водородной энергетики, принципиально возможна при любой температуре ниже 5000 К и давлении, близком к 1 атм. Вместе с тем, хорошо известно, что смесь водорода с кислородом в широком интервале составов и температур остается химически неизменной, если не увеличить скорость взаимодействия введением катализатора, например, платины. Термодинамика, отвечая на вопрос о возможности протекания процесса, ничего не говорит о его скорости. Скорость химических реакций изучает химическая кинетика, и об этом речь пойдет в гл. 2.

1.1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1.1.1. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики

Основные понятия химической термодинамики мы введем, обратившись к конкретному примеру. Представим себе, что в эластичном и герметичном резиновом баллончике находится насыщенный раствор соли, нерастворенная соль в форме кристаллов и пар над раствором (рис. 1.1, *а*).

Содержимое баллончика является объектом исследования, обычно называемым термодинамической системой. Тогда все, что находится вне системы, составляет окружающую среду. В более общем случае, *термодинамическая система* — это совокупность тел, способных обмениваться друг с другом энергией и веществом и по-разному взаимодействующих с окружающей средой. В рассмотренном выше примере (рис. 1.2, *а*) система может обмениваться с внешней

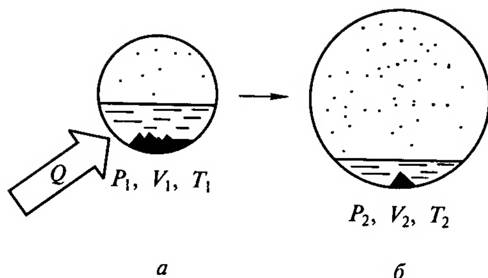


Рис. 1.1. Пример изменения в системе при поглощении теплоты:

а — начальное состояние; *б* — конечное состояние

средой только энергией, но не веществом. Такие системы принято называть *замкнутыми*, или *закрытыми*. В отличие от них, системы, которые могут обмениваться с окружающей средой и энергией, и веществом, называют *открытыми* (рис. 1.2, *б*), а те, в которых никакой обмен не возможен — *изолированными* (рис. 1.2, *в*). Примером открытой системы является любой живой организм, жизнедеятельность которого поддерживается только благодаря непрерывному обмену с окружающей средой как веществом, так и энергией (процессы дыхания, питания, биогенеза, метаболизма).

Итак, объект исследования ясен. Обратимся к рассмотрению параметров — величин, характеризующих систему. Они делятся на две группы. Первую составляют так называемые *интенсивные* параметры, величина которых не зависит от количества вещества. К ним относятся, в частности, температура (T), давление (P), молярная концентрация (C). Вторую группу составляют *экстенсивные* параметры, зависящие от количества вещества, например, масса (m) и объем (V).

Что произойдет, если баллончик нагреть, т.е. к системе подвести энергию в виде теплоты (рис. 1.1)? Во-первых, температура повысится от T_1 до T_2. Любое изменение одного или нескольких параметров системы называют *термодинамическим процессом*. Повышение температуры, в свою очередь, вызовет изменение *внутренней энергии* системы (U). Внутренняя энергия определяется суммарным запасом составляющих систему молекул, атомов, электронов, ядер и т.д. и складывается в основном из кинетической энергии указанных частиц и энергии взаимодействия между ними. *Абсолютное значение внутренней энергии ни измерить, ни рассчитать нельзя*, можно определить только ее изменение в результате какого-либо процесса. Необходимо иметь в виду, что изменение внутренней энергии любой системы при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состоянием. В нашем примере это значит, что можно сначала нагреть содержимое баллончика до температуры $T_3 > T_2$, а потом снова охладить баллончик до температуры T_2, при этом изменение внутренней энергии системы будет таким же, что и при нагревании до температуры T_2. Это означает, что внутренняя энергия системы является *функцией состояния*, т.е. не зависит от пути процесса:

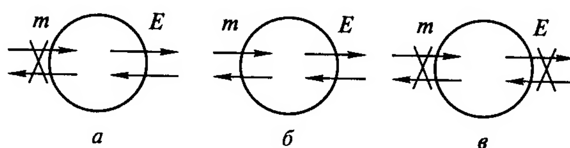


Рис. 1.2. Примеры закрытой (*а*), открытой (*б*) и изолированной (*в*) систем

$$\Delta U = U_2 - U_1, \qquad (1.1)$$

где индексы 1 и 2 — символы начального и конечного состояния системы.

Заметим, что при нагревании баллончика изменяется не только температура, но и концентрация раствора — часть соли дополнительно растворяется и увеличивается количество пара, т.е. происходит перераспределение масс.

За счет увеличения количества пара система совершает *работу расширения*:

$$A = P\Delta V. \qquad (1.2)$$

Если внешнее давление постоянно, нагревание вызовет увеличение объема на величину ΔV — баллончик раздуется подобно воздушному шару.

И, наконец, произойдет растяжение стенок резинового баллончика — система совершит работу (W).

Таким образом, *теплота* (Q), сообщенная системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии (U), совершение работы расширения (A), других видов работ (W) (в нашем случае растяжение стенок баллончика) и работы по перераспределению масс веществ в системе (E):

$$Q = \Delta U + A + W + E. \qquad (1.3)$$

Полученное уравнение есть ни что иное, как выражение первого начала термодинамики, являющегося частью всеобщего закона сохранения энергии. *Первое начало термодинамики* можно сформулировать следующим образом:

Теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.

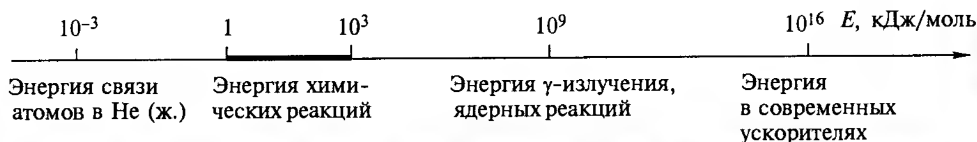
Закон сохранения материи. Закон сохранения энергии является частным случаем всеобщего закона сохранения материи (массы и энергии). Масса (m) и энергия (E) связаны друг с другом уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где c — скорость света в вакууме ($2{,}998 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с$^{-1}$).

Энергетические эффекты, которые сопровождают химические реакции, находятся в интервале от единиц до тысяч кДж/моль. Этому соответствует чрезвычайно малое изменение массы. Например, для диссоциации одного моля хлора на атомы необходимо затратить 242,8 кДж. Массовый эквивалент этой энергии соответствует $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ г, т.е. приблизительно $^1/_{200\,000}$ части массы электрона. Поэтому в химии можно пользоваться независимо как законом сохранения массы, так и законом сохранения энергии.

Дефект массы начинает сказываться в ядерных реакциях, где энергетические эффекты значительно выше. Диапазон энергий, соответствующих различным состояниям и процессам, иллюстрируется следующей схемой:



Нередко первый закон термодинамики аналитически выражается уравнением:

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} - W, \tag{1.4}$$

где $A_{\text{расш}}$ — работа расширения; W — другие виды работ.

Важно отметить то обстоятельство, что ни работа, ни теплота не являются функциями состояния, т. е. зависят от пути протекания процесса подобно тому, как длина дороги от Москвы до Петрозаводска зависит от того, ехать ли через Петербург или через Вологду.

Помимо рассмотренных выше функций в термодинамике вводят величины, которые тождественны сумме нескольких термодинамических параметров. Такая замена во многом облегчает расчеты. Так, функцию состояния, равную сумме $U + PV$, называют *энтальпией* (H):

$$H \equiv U + PV. \tag{1.5}$$

Очень многие химические процессы происходят при постоянном давлении (их называют *изобарными*). Изменение энтальпии изобарного процесса выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \tag{1.6}$$

При P = const и в отсутствие других видов работ, кроме работы расширения, теплота равна изменению энтальпии:

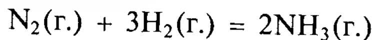
$$Q_{\text{p}} = \Delta U + P\Delta V = \Delta H. \tag{1.7}$$

Если процесс происходит при постоянном объеме (V = const, *изохорный* процесс) и в отсутствие других видов работ, выделившаяся или поглощенная теплота соответствует изменению внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U. \tag{1.8}$$

Соотношения (1.7) и (1.8) позволяют оценить такие основополагающие в термодинамике величины, как изменение внутренней энергии и энтальпии, исходя из экспериментальных значений тепловых эффектов реакций.

Величины ΔH и ΔU достаточно заметно отличаются друг от друга только в процессах, при которых изменяется количество газообразных веществ. Например, в реакции образования аммиака



$$N_2(\text{г.}) + 3H_2(\text{г.}) = 2NH_3(\text{г.})$$

ΔH меньше ΔU на величину $P\Delta V$.

Предполагая, что газы ведут себя как идеальные, для расчета можно использовать уравнение Менделеева—Клапейрона

$$P\Delta V = \Delta nRT, \tag{1.9}$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции.

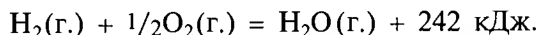
В том случае, когда в реакции участвуют только конденсированные фазы (жидкие и твердые), изменение объема столь незначительно, что им можно пренебречь. Так, при растворении безводного сульфата меди в воде изменения внутренней энергии и энтальпии одинаковы.

Пример 1.1. Определите величину изменения внутренней энергии в результате реакции образования 2 моль NH_3(г.) из простых веществ при T = 298 K, если ΔH = = –92,28 кДж.

Решение. Как было указано выше, считая газ идеальным, величину $P\Delta V$ можно рассчитать по формуле $(n_{прод} - n_{исх})RT$ = (2 – 4) · 8,31 · 298 = – 4952,79 Дж. Учитывая, что $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$, получим ΔU = –92,28 кДж + 4,95 кДж = –87,33 кДж.

1.1.2. Тепловые эффекты и термохимические уравнения. Закон Гесса

Раздел химической термодинамики, в котором изучают теплоты химических реакций и зависимость их от различных физико-химических параметров, теплоемкости и теплоты фазовых переходов, носит название термохимии. В термохимии пользуются *термохимическими уравнениями* реакций, в которых обязательно указывают агрегатное состояние вещества, а тепловой эффект реакции рассматривают как один из продуктов взаимодействия. Например, реакция образования воды из простых веществ может быть выражена термохимическим уравнением:

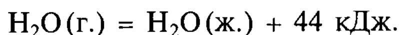


$$H_2(г.) + {}^1/_2O_2(г.) = H_2O(г.) + 242 \text{ кДж}.$$

Это значит, что при образовании 1 моль газообразной воды выделяется 242 кДж теплоты. При этом изменение энтальпии ΔH = –242 кДж.

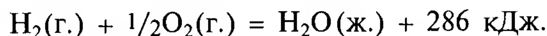
Противоположные знаки величин ΔH и Q означают, что энтальпия характеризует тепловые изменения в системе, а теплота — в окружающей среде[1].

При *экзотермическом процессе* $Q > 0$, $\Delta H < 0$, а при *эндотермическом* — $Q < 0$, $\Delta H > 0$. Важность учета агрегатного состояния объясняется тем, что переход из одного агрегатного состояния в другое связан с энергетическими затратами, например:



$$H_2O(г.) = H_2O(ж.) + 44 \text{ кДж}.$$

Следовательно, тепловой эффект образования жидкой воды отличается от газообразной на величину теплоты испарения:



$$H_2(г.) + {}^1/_2O_2(г.) = H_2O(ж.) + 286 \text{ кДж}.$$

Тепловые эффекты реакции можно не только измерять, но и рассчитывать по *закону Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий реакции (пути протекания процесса), а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

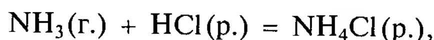
Этот закон был установлен экспериментально в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом. Гесс подразумевал под тепловым эффектом реакции теплоту, которая поглощается или выделяется в результате реакции, проходящей либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении и в случае, если температуры исходных веществ и продуктов реакции равны. Ясно, что это утверждение является прямым следствием первого закона термодинамики, так как

[1] Это утверждение справедливо для случая, где отсутствуют другие виды работ, кроме работы расширения.

тепловые эффекты $Q_v = \Delta U$, а $Q_p = \Delta H$, а изменения внутренней энергии и энтальпии не зависят от пути протекания процесса.

Основываясь на законе Гесса, изменения энтальпии, внутренней энергии и других функций состояния можно вычислить двумя путями.

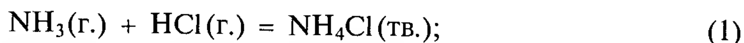
Во-первых, ΔH реакции можно рассчитать, зная изменение энтальпии на промежуточных стадиях или иные пути получения продукта реакции из одного и того же исходного вещества. Пусть необходимо определить изменение энтальпии ΔH_x при реакции газообразного аммиака с раствором хлороводородной кислоты



$$NH_3(г.) + HCl(р.) = NH_4Cl(р.),$$

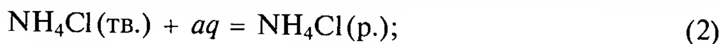
если известны величины ΔH следующих реакций:

1) образование твердого хлорида аммония из газообразного аммиака и хлороводорода (ΔH_1):



$$NH_3(г.) + HCl(г.) = NH_4Cl(тв.); \qquad (1)$$

2) образование раствора хлорида аммония (*aq* от лат. *aqua* — вода означает растворение в воде с образованием бесконечно разбавленного раствора) (ΔH_2):



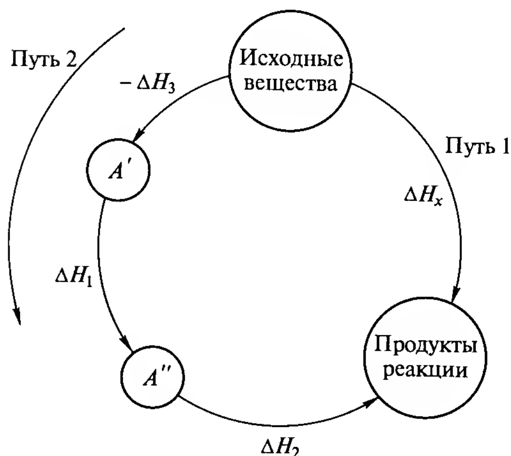
$$NH_4Cl(тв.) + aq = NH_4Cl(р.); \qquad (2)$$

3) образование раствора хлороводородной кислоты (ΔH_3):

$$HCl(г.) + aq = HCl(р.). \qquad (3)$$

Комбинируя реакции 1, 2 и 3, получаем интересующую нас реакцию, для которой:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3.$$



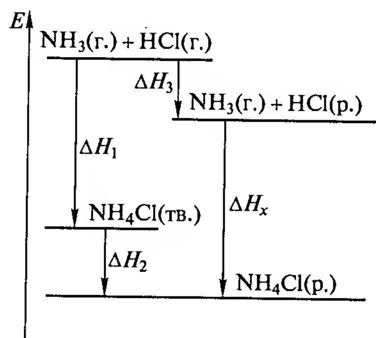
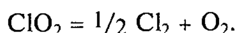


Рис. 1.3. Схема (*а*) и энтальпийная диаграмма (*б*), иллюстрирующие изменение энтальпии при взаимодействии газообразного аммиака с раствором хлороводородной кислоты

На рис. 1.3 представлена энтальпийная диаграмма, которая иллюстрирует переходы системы из одного состояния в другое в результате осуществления указанных выше химических реакций. Эта диаграмма показывает, что изменение энтальпии зависит только от положения уровней энергии, характеризующих различные состояния системы (абсолютные величины этих энергий значения не имеют). Подобные диаграммы помогают определить энтальпии многих процессов, в частности, энергий образования кристаллических решеток (циклы Борна — Габера) и энергий связи.

Экспериментальное определение теплоты реакции. Теплоты реакций, в том числе теплоты образования и сгорания веществ, определяют при помощи калориметров различного типа (рис. 1.4). Калориметрическая бомба представляет собой замкнутый сосуд, хорошо термостатированный, чтобы теплота реакции расходовалась только на увеличение температуры внутри калориметра. Во внутреннюю емкость бомбы помещают реагирующие вещества, и реакцию инициируют различными способами, иногда с помощью искры. Температуру в калориметре измеряют термометром или термопаром. Таким способом измерены теплоты образования многих тысяч веществ. Однако существуют вещества, которые не могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ. Теплоты образования таких соединений можно рассчитать, используя закон Гесса. Можно также измерить теплоту разложения интересующего нас соединения, например, оксида хлора(IV):



$$ClO_2 = {}^1/_2\, Cl_2 + O_2.$$

Очевидно, что теплоты прямой и обратной реакции связаны соотношением:

$$Q_{пр} = -Q_{обр}.$$

Исторически это соотношение называют *законом Лавуазье — Лапласа.*

Значительный вклад в развитие термохимии внес В.Ф.Лугинин (1834—1911), создавший в Московском университете первую отечественную лабораторию термохимии, носящую сейчас его имя.

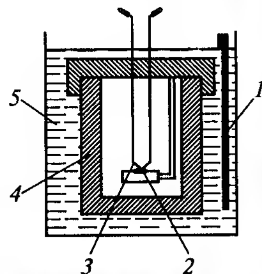


Рис. 1.4. Схема простейшего калориметра:

1 — термопара; *2* — исследуемое вещество; *3* — приспособление для инициирования реакции; *4* — герметичный сосуд; *5* — вода

Во-вторых, ΔH реакции можно рассчитать, используя величины *энтальпий образования* реагирующих веществ и продуктов реакции. Для расчета изменения энтальпий реакций не обязательно табулировать все известные теплоты реакций; достаточно знать только те, комбинацией которых можно получить все остальные.

В качестве таких реакций выбраны реакции образования 1 моль соединения из простых веществ при температуре 25 °С (298,15 K) и в *стандартном состоя-*

Таблица 1.1

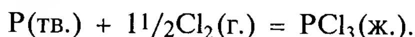
Стандартные энтальпии образования некоторых веществ (кДж/моль)

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$
Al(г.)	326,3	Cl(г.)	121,3	NH_3(г.)	–46,19	H_2O(г.)	–241,82
Al^{3+}(р.)	–530,0	Cl^-(р.)	–167,2	NH_4^+(р.)	–132,4	H_2O(ж.)	–285,83
AlF_3(тв.)	–1510	HCl(г.)	–91,8	NH_4Cl(тв.)	–314,2	H_2O(тв.)	–291,85
$AlBr_3$(тв.)	–513,4	HCl(р.)	–166,9	N_2H_4(г.)	95,4	H^+(р.)	0
Al_2O_3(тв.)	–1676	ClO_2(г.)	105	NO(г.)	91,25	OH^-(р.)	–230,19
Fe(г.)	416,31	Cl_2O(г.)	75,7	NO_2(г.)	34,2	O_3(г.)	142,3
Fe^{3+}(р.)	–46,39	HBr(г.)	–34,1	N_2O_4(г.)	9,66	SO_2(г.)	–296,9
FeO(тв.)	–272,4	HI(г.)	26,57	HNO_3(г.)	–135,1	SO_3(г.)	–396,1
Fe_2O_3(тв.)	–822,2	ICl(г.)	17,41	NO_3^-(р.)	–207,5	H_2S(г.)	–20,15
$Ca(OH)_2$(тв.)	–985,6	CO_2(г.)	–393,5	PCl_3(ж.)	–319	CaO(тв.)	–634,9

нии[1], т.е. при давлении 1 атм (101 325 Па). Например, для хлора стандартное состояние — это двухатомный газ, для серы — твердое вещество, его ромбическая модификация, для брома — жидкость.

Энтальпия образования простого вещества принята равной нулю. Стандартные энтальпии образования веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$) сведены в таблицы, подобные табл. 1.1 или прил. 1.

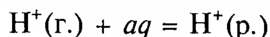
Например, энтальпия образования трихлорида фосфора — это изменение энтальпии в результате реакции:



$$P(тв.) + 1^1/_2Cl_2(г.) = PCl_3(ж.).$$

Анализируя данные таблицы можно заметить, что величины энтальпий образования сильно отличаются как по абсолютной величине, так и по знаку. Соединения, имеющие положительные энтальпии образования, иногда называют *эндотермическими*. Энергия связи в таких соединениях меньше энергий связи в молекулах исходных простых веществ. Их синтез из простых веществ либо невозможен (Cl_2O, NO_2), либо протекает с большими энергетическими затратами (O_3, NO).

Энтальпия образования газообразных металлов (Fe, Al) не равна нулю и представляет собой изменение энтальпии перехода из твердого состояния (стандартного) в газообразное, т.е. энтальпию испарения (атомизации). Энтальпия образования *гидратированного* иона H^+ равна нулю:



$$H^+(г.) + aq = H^+(р.)$$

Энтальпии образования других гидратированных ионов рассчитывают относительно этой величины.

[1] Стандартное состояние (обозначается значком °) — понятие относительное. В зависимости от конкретных случаев стандартными могут считаться, например, растворы с активностью растворенного вещества, равной единице, либо бесконечно разбавленные растворы. Однако в термодинамических расчетах за стандартные состояния обычно принимают давление газообразных компонентов 1 атм, а для растворов — активность компонентов, равную единице.

Зная энтальпии образования всех исходных веществ и продуктов реакции, можно вычислить изменение энтальпии любой реакции $\Delta_r H^\circ$ в стандартных условиях по формуле:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ, \qquad (1.10)$$

где ν_i, ν_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; j — исходные вещества; i — продукты реакции. Энтальпийная диаграмма (рис. 1.5) подтверждает согласованность уравнения (1.10) с первым законом термодинамики и законом Гесса. Основываясь на этом уравнении, изменение энтальпии при реакции взаимодействия газообразного аммиака с раствором хлороводородной кислоты можно рассчитать также по формуле:

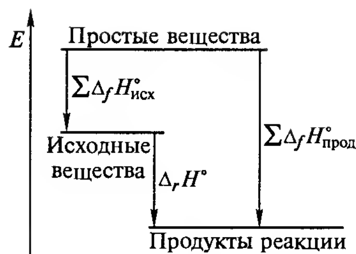


Рис 1.5. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая расчет изменения энтальпии реакции с использованием энтальпий образования

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(NH_4^+(р.)) + \Delta_f H^\circ(Cl^-(р.)) - \Delta_f H^\circ(NH_3(г.)) - \Delta_f H^\circ(H^+(р.)) - \Delta_f H^\circ(Cl^-(р.)),$$

а с учетом того, что по определению $\Delta_f H^\circ(H^+(р.)) = 0$:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(NH_4^+(р.)) - \Delta_f H^\circ(NH_3(г.)).$$

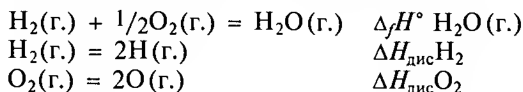
Вообще при термохимических расчетах очень важно выделить процессы, для которых известны стандартные изменения энтальпий. Для некоторых процессов они имеют названия, сложившиеся исторически: $NaCl$(тв.) $\to$ Na^+(г.) + Cl^-(г.) — *энергия кристаллической решетки* (хлорида натрия); Na(г.) − e^- $\to$ Na^+(г.) — *энергия* (*потенциал*) *ионизации натрия*; Cl(г.) + e^- $\to$ Cl^-(г.) — *энергия сродства к электрону атома хлора*; Na^+(г.) + *aq* $\to$ Na^+(р.) — *энергия гидратации иона* Na^+.

Пример 1.2. Определите энергию (энтальпию) связи H—O в молекуле воды, если известно, что $\Delta_f H^\circ_{298}$ H_2O(г.) = −242 кДж/моль, а энергии (энтальпии) диссоциации молекул H_2 и O_2 равны 435,8 и 495 кДж/моль соответственно.

Решение. С некоторым приближением можно считать, что изменение энтальпии в реакции диссоциации молекулы воды на атомы равна энергии двух связей H—O:

$$H_2O(г.) = 2H(г.) + O(г.)\ \Delta H = 2E_{H-O}$$

Комбинируя реакции, для которых известны значения ΔH:



$$H_2(г.) + {}^1/_2O_2(г.) = H_2O(г.) \quad \Delta_f H^\circ\ H_2O(г.)$$
$$H_2(г.) = 2H(г.) \quad \Delta H_{дис} H_2$$
$$O_2(г.) = 2O(г.) \quad \Delta H_{дис} O_2$$

получаем, что $2E_{H-O} = \Delta H_{дис}H_2 + {}^1/_2\Delta H_{дис}O_2 - \Delta_f H^\circ\ H_2O(г.) = 435{,}8 + 247{,}5 + 242 = 925{,}3$ кДж, а, следовательно, энергия связи E_{H-O} = 463,65 кДж.

1.1.3. Температурная зависимость энтальпии

До сих пор все наши рассуждения касались таких процессов, при которых температура реагентов и продуктов взаимодействия была одинакова. Однако внутренняя энергия системы, а соответственно, и энтальпия должны изме-

няться с температурой. Кроме того, для нагревания различных веществ требуется разное количество теплоты. Итак, существует свойство вещества, определяющее его способность нагреваться. Это свойство — *теплоемкость* (c).

Мольной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 градус.

Теплоемкость меняется с температурой достаточно сложным образом, что обычно выражают эмпирическим полиномом:

$$c = a + bT + dT^2 + \dots \quad (1.11)$$

Значения a, b, d формулы (1.11) для некоторых веществ приведены в табл. 1.2. Как видно из таблицы, теплоемкость мало меняется с температурой, что справедливо для температур выше некоторой температуры (температуры Дебая) и вдали от температур фазовых переходов. Теплоемкости простых твердых веществ, согласно закону Дюлонга и Пти, при 298 K приблизительно равны 25 Дж/(моль · K) (см. табл. 1.2 и прил. 1).

Зависимость теплоемкости от температуры не является непрерывной и при температуре фазовых переходов изменяется скачкообразно (рис. 1.6).

Обычно используют величину теплоемкости при постоянном давлении или объеме, тогда:

$$c_p = \mathrm{d}H/\mathrm{d}T;\ c_v = \mathrm{d}U/\mathrm{d}T. \quad (1.12)$$

Графически увеличение энтальпии при изменении температуры от T_1 до T_2 равно площади под кривой $c_p(T)$ (рис. 1.6), а аналитически это изменение энтальпии можно определить по формуле:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T + \sum \Delta H_{\text{ф.п}}, \quad (1.13)$$

где $\sum \Delta H_{\text{ф.п}}$ — сумма изменения энтальпии при фазовых переходах, происходящих в данном интервале температур. Например, для определения увеличения энтальпии при нагревании воды от 298 K до 400 K надо учитывать $\Delta H_{\text{кип}}$.

Таблица 1.2

Теплоемкости некоторых веществ (P = const)

Вещество	c_p,* Дж/(моль · K)	Вещество	Значения постоянных a, b, d в формуле (1.11)		
			a, Дж/(моль · K)	b, Дж/(моль · K^2)	d, Дж/(моль · K^3)
Ag(тв.)	25,4	O_2(г.)	25,503	$13{,}612 \cdot 10^{-3}$	$-42{,}533 \cdot 10^{-7}$
Al(тв.)	24,4	N_2(г.)	26,984	$5{,}910 \cdot 10^{-3}$	$-3{,}376 \cdot 10^{-7}$
H_2O(ж.)	76,3	CO_2(г.)	26,648	$42{,}262 \cdot 10^{-3}$	$-142{,}4 \cdot 10^{-7}$
Fe_2O_3(тв.)	103,9	H_2O(г.)	30,206	$9{,}936 \cdot 10^{-3}$	$11{,}14 \cdot 10^{-7}$
NaCl(тв.)	50,5	H_2O(ж.)	39,02	$76{,}64 \cdot 10^{-3}$	$11{,}96 \cdot 10^5$ **
HCl(г.)	29, 14	H_2O(тв.)	4,41	$109{,}87 \cdot 10^{-3}$	$46{,}47 \cdot 10^5$ **

* Теплоемкость при 298 K.

** Коэффициент d в уравнении $c_p = a + bT + d/T^2$.

Аналогично можно определить изменение энтальпии реакции при температуре, отличной от 298 K, т. е. ввести поправку на реальную температуру, используя как первое приближение $\Delta_r H^\circ_{298}$, рассчитанное из табличных значений энтальпий образования. Тогда:

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p \mathrm{d}T + \sum_j \Delta H^\circ_{\text{ф.п}} - \sum_i \Delta H^\circ_{\text{ф.п}}, \qquad (1.14)$$

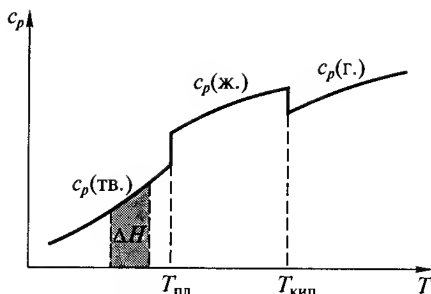
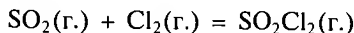


Рис 1.6. Зависимость теплоемкости от температуры

где $\Delta c_p = \sum_i \nu_i c_{pi} - \sum_j \nu_j c_{pj}$; i —продукты реакции; j — исходные вещества; ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Это уравнение называют *уравнением Кирхгофа* и, строго говоря, оно, как и закон Гесса, является прямым следствием первого закона термодинамики.

Хотя энтальпия вещества всегда растет с повышением температуры, изменение энтальпии *реакции* при изменении температуры может быть незначительным и как положительным, так и отрицательным (рис. 1.7), так как в уравнение (1.14) входит *разность* теплоемкостей. Это позволит в дальнейшем пренебречь изменением энтальпии с температурой и очень облегчит расчеты.

Пример 1.3. Определите изменение энтальпии оксида серы(IV) и реакции образования хлористого сульфурила:



$$SO_2(г.) + Cl_2(г.) = SO_2Cl_2(г.)$$

при изменении температуры от 289 до 389 K, если известно, что для оксида серы(IV) $\Delta_f H^\circ_{298} = -296{,}9$ кДж/моль, $c_p = 39{,}9$ Дж/(моль · K), для хлористого сульфурила $\Delta_f H^\circ_{298} = -363{,}0$ кДж/моль, $c_p = 77{,}4$ Дж/(моль · K), а для хлора $c_p = 34{,}9$ Дж/(моль · K).

Решение. Изменение энтальпии реакции при 298 K, рассчитанное по формуле (1.10), составляет $\Delta_r H^\circ_{298} = -66{,}1$ кДж. Для оксида серы(IV) при изменении температуры на

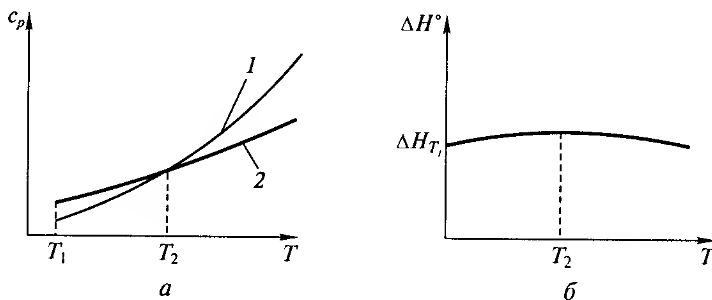


Рис 1.7. Пример зависимости от температуры теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции (*а*), и изменения энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ_T$ (*б*):

1 — исходные вещества; *2* — продукты реакции

100 K величина энтальпии увеличится на величину, равную $c_p(T_2 - T_1) = 39{,}9 \cdot 100 = 3990$ Дж/моль. Для расчета $\Delta_r H^\circ_{398}$ следует использовать формулу (1.14):

$$\Delta_r H^\circ_{398} = \Delta_r H^\circ_{298} + [c_p(SO_2Cl_2) - c_p(SO_2) - c_p(Cl_2)](T_2 - T_1) =$$
$$= -66\,100 + 2{,}6 \cdot 100 = -65\,840 \text{ Дж}.$$

Таким образом, хотя энтальпия каждого из реагентов изменяется значительно (показано на примере SO_2), повышение температуры на 100 K приводит к увеличению энтальпии реакции всего лишь на 0,4 %.

Контрольные вопросы

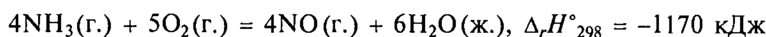
1.1. К какому типу принадлежит каждая из перечисленных систем:
а) открытый стакан с раствором соли;
б) запаянная ампула с кристаллами медного купороса;
в) герметически закрытый термос с горячим чаем;
г) кошка?

1.2. Самолет совершает перелет Москва — Париж. Какие из перечисленных ниже параметров являются функциями состояния данного маршрута: а) пройденное расстояние; б) изменение географической широты; в) количество израсходованного топлива; г) высота полета?

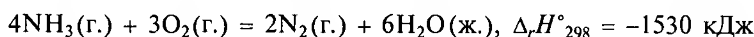
1.3. Как соотносятся величины $\Delta_r U^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ следующих процессов: а) растворение в воде NaCl (тв.); б) сгорание 1 моля метиламина CH_3NH_2 при $T = 400$ K; в) взаимодействие металлического железа с хлором с образованием твердого трихлорида железа при $T = 450$ K; г) термическое разложение бромида водорода при $T = 300$ K. Рассчитайте, насколько они отличаются друг от друга.

1.4. Стандартная энтальпия образования B_5H_9 равна 62,8 кДж/моль. Изменению энтальпии какой реакции соответствует эта величина?

1.5. Определите $\Delta_f H^\circ$ NO, используя приведенные ниже данные:



$$4NH_3(\text{г.}) + 5O_2(\text{г.}) = 4NO(\text{г.}) + 6H_2O(\text{ж.}),\ \Delta_r H^\circ_{298} = -1170 \text{ кДж}$$



$$4NH_3(\text{г.}) + 3O_2(\text{г.}) = 2N_2(\text{г.}) + 6H_2O(\text{ж.}),\ \Delta_r H^\circ_{298} = -1530 \text{ кДж}$$

1.6. Используя данные табл. 1.1, рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды, если для реакции

$$CaO(\text{тв.}) + H_2O(\text{г.}) = Ca(OH)_2(\text{тв.}),\ \Delta_r H^\circ_{298} = -109{,}1 \text{ кДж}$$

Есть ли другой путь расчета энтальпии испарения воды с использованием данных табл. 1.1?

1.7. Теплота испарения воды при 35 °C равна 2421 кДж/кг, а при 25 °C равна 2444 кДж/кг. Оцените среднее значение теплоемкости (c_p) водяного пара в интервале температур 25—35 °C, если $c_p(H_2O(\text{ж.})) = 75{,}3$ Дж/(моль · K).

1.8. Оцените величину энергии связи N—N в молекуле гидразина (N_2H_4), используя данные табл. 1.1 и энтальпии диссоциации H_2 и N_2, которые равны соответственно 431,6 и 950,5 кДж/моль.

1.9. Определите стандартную энтальпию образования Al_2O_3(тв.) при $T = 850$ K, если мольные теплоемкости (Дж/(моль · K)) равны соответственно:

$$c_p(Al(\text{тв.})) = 20{,}67 + 12{,}39 \cdot 10^{-3}T,$$
$$c_p(O_2(\text{г.})) = 31{,}46 + 3{,}39 \cdot 10^{-3}T,$$
$$c_p(Al_2O_3(\text{тв.})) = 114{,}56 + 12{,}89 \cdot 10^{-3}T.$$

1.2. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

1.2.1. Энтропия и второе начало термодинамики

Ранее было показано, как не прибегая к эксперименту, можно определить тепловой эффект процесса. Такие знания необходимы, но они не дают возможности ответить на наиболее важный для нас вопрос: пойдет ли процесс самопроизвольно — без воздействия извне — или он принципиально невозможен. Чтобы подойти к ответу на него, следует познакомиться с еще одной функцией состояния системы, названной *энтропией* (S) и являющейся столь же фундаментальной и универсальной, как энергия. В классической термодинамике под энтропией понимают такое свойство системы, изменение которого при обратимом[1] процессе численно равно отношению теплоты к температуре протекания процесса:

$$\Delta S = Q/T. \tag{1.15}$$

Например, при испарении воды в условиях кипения ($T = 373$ К, $P = 1$ атм) изменение энтропии равно $\Delta S = \Delta H_{исп}/373 = 44\,000/373 = 118$ Дж/(моль · К).

Однако суть этой функции состояния удалось понять много позже, чем она была введена Р. Клаузиусом в классическую термодинамику. В статистической термодинамике оперируют понятиями макро- и микросостояний системы. Наиболее наглядным примером может служить коробка с ячейками, в которой находятся шары. Например, в девяти ячейках находятся четыре шара — это модель макросистемы. Шары можно разложить по ячейкам 126 различными способами (рис. 1.8), каждый из которых является микросостоянием.

Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, связано с *термодинамической вероятностью*. Энтропия определяется термодинамической вероятностью: она тем выше, чем больше способов реализации макросостояния. Поэтому считают, что энтропия — мера неупорядоченности системы. Математически связь энтропии с числом микросостояний установил Л. Больцман в конце XIX в., выразив ее уравнением:

$$S = k \ln q_{U,V}, \tag{1.16}$$

где $q_{U,V}$ — термодинамическая вероятность данного состояния системы при определенном запасе внутренней энергии U и объеме V; k — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Пример с шарами, конечно, очень нагляден, но и коварен, так как на основании его интуитивно под упорядоченностью системы иногда понимают расположение частиц в пространстве. Однако в действительности под термодинамическим состоянием системы подразумевается главным образом распределение частиц (например, молекул) по возможным уровням энергии. На рис. 1.9 показано, как могут располагаться четыре частицы по уровням энергии в случае большой (*а*) и малой (*б*) разницы между энергетическими уровнями, если общий запас энергии равен E_6. Для системы с далеко отстоящими друг от друга

[1] В термодинамике *обратимым* называют такой процесс, который проводится бесконечно медленно и так, чтобы система находилась все время практически в состоянии равновесия.

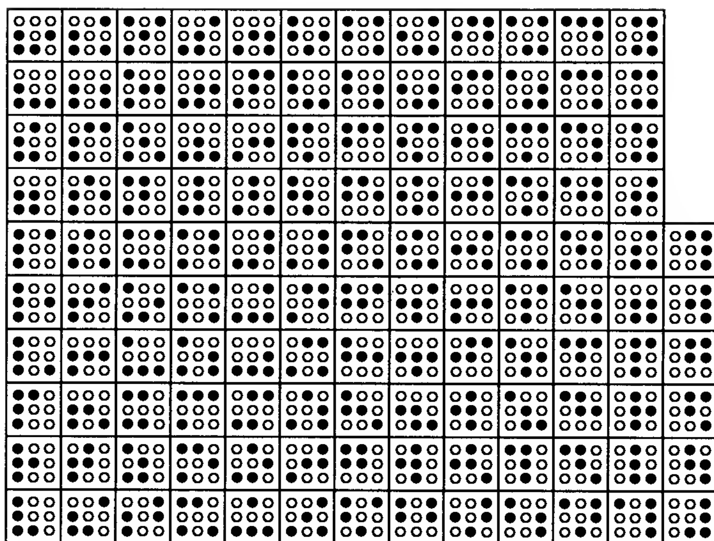


Рис. 1.8. Возможные способы расположения четырех шаров в девяти ячейках

уровнями существует два варианта расположения частиц, а с близко расположенными — девять, т. е. энтропия первой системы меньше, чем второй.

В случае реальных частиц уровни колебательной энергии расположены дальше друг от друга, чем уровни вращательной энергии, а те, в свою очередь, значительно реже уровней поступательной энергии. Поэтому система, в которой частицы могут колебаться только около некоторого состояния равновесия (кристаллы), имеет гораздо меньшую энтропию, чем жидкости, так как в последнем случае возможно и вращение. Газы, соответственно, имеют самую большую энтропию, так как для их частиц возможны все три вида движения.

Всякому веществу можно приписать определенное абсолютное значение энтропии. Это возможно, так как в идеальном кристалле при абсолютном нуле атомы должны находиться в единственном, самом низком энергетическом состоянии, вероятность которого равна единице, а энтропия соответственно нулю.

Энтропия идеального кристалла индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0 K) равна нулю.

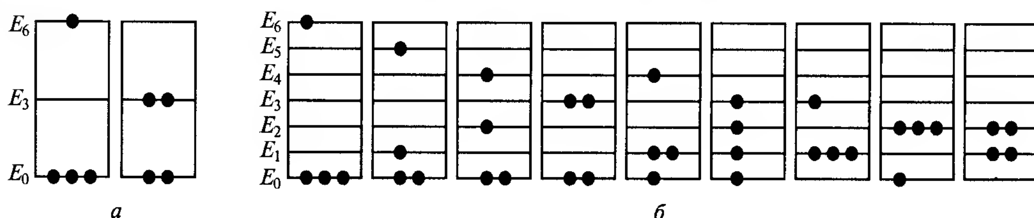


Рис. 1.9. Зависимость термодинамической вероятности от разницы между энергетическими уровнями при одинаковом общем запасе энергии

Это утверждение называют *постулатом Планка* или третьим законом термодинамики. Следует отметить, что здесь речь идет об идеальных кристаллах, не содержащих примесей и не имеющих дефектов. Строго говоря, такие вещества невозможно получить, а энтропия реальных кристаллов даже при 0 К отлична от нуля, хотя и имеет очень небольшое значение.

Конечно, энтропии веществ обычно не рассчитывают на основании уравнения Больцмана. Их определяют по уравнению классической термодинамики с учетом теплоемкости данного вещества и теплот фазовых переходов. Рассмотрим, как изменяется энтропия некоторого вещества при повышении температуры (рис. 1.10).

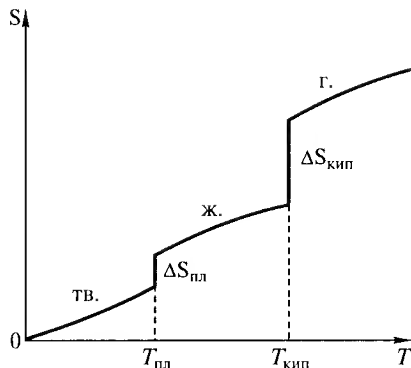


Рис. 1.10. Зависимость энтропии некоторого вещества от температуры (тв. — твердое вещество; ж. — жидкость; г. — газообразное вещество)

При нагревании выше 0 К и до температуры плавления энтропия вещества возрастает прежде всего за счет увеличения распределения частиц по колебательным уровням энергии. В этом интервале температур для обратимого нагревания при постоянном давлении энтропия может быть рассчитана по формуле:

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} \mathrm{d}T. \qquad (1.17)$$

Это выражение основано на том, что теплота процесса при постоянном давлении равна изменению энтальпии (см. подразд. 1.3), которая, в свою очередь, определяется из теплоемкости. При температуре плавления энтропия увеличивается скачком, так как появляется возможность вращательного движения, и количество возможных состояний возрастает. Поскольку плавление происходит при постоянной температуре, то прирост энтропии можно определить по формуле:

$$\Delta S = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}. \qquad (1.18)$$

Изменение энтропии при нагревании жидкости рассчитывают по формуле (1.17), подставляя значение теплоемкости жидкости. При испарении энтропия вновь увеличивается скачком, причем это увеличение значительно больше, чем при плавлении, поскольку число состояний при испарении резко возрастает. Затем происходит нагревание газа при постоянном давлении. Итак, энтропия любого вещества при некоторой температуре T может быть рассчитана по формуле:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p(\text{тв.})}{T} \mathrm{d}T + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p(\text{ж.})}{T} \mathrm{d}T + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{c_p(\text{г.})}{T} \mathrm{d}T + \sum \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п}}. \qquad (1.19)$$

Значения энтропии различных веществ при 298 К и давлении 1 атм (S°_{298}) сведены в таблицы (табл. 1.3 и прил. 1). Энтропии простых твердых веществ

Таблица 1.3

Стандартные энтропии некоторых веществ (Дж/моль · К)

Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}
Al(г.)	164,4	Cl_2(г.)	229,9	N_2(г.)	199,9	H_2O(г.)	188,72
Al(тв.)	28,35	Cl(г.)	165,1	NH_3(г.)	192,6	H_2O(ж.)	70,08
Al^{3+}(р.)*	–301	Cl(р.)	56,54	NH_4^+(р.)*	114,4	H_2O(тв.)	39,33
$AlCl_3$(тв.)	109,3	HCl(г.)	186,8	NH_4Cl(тв.)	95,8	H_2(г.)	130,6
$AlBr_3$(тв.)	180,2	HCl(р.)	56,5	NO(г.)	210,6	H^+(р.)	0
Al_2O_3(тв.)	50,92	ClO_2(г.)	257,0	NO_2(г.)	240,1	OH^-(р.)	–10,87
Fe(г.)	180,4	Cl_2O(г.)	266,2	N_2O_4(г.)	304,3	O_2(г.)	205,04
Fe(тв.)	27,15	Br_2(г.)	245,5	HNO_3(г.)	266,9	O_3(г.)	238,8
Fe^{3+}(р.)	–309,3	Br_2(ж.)	152,2	NO_3^-(р.)*	147,3	SO_2(г.)	248,1
FeO(тв.)	60,75	HBr(г.)	198,6	$P_{бел}$(тв.)	41,1	SO_3(г.)	256,4
Fe_2O_3(тв.)	87,4	HI(г.)	206,5	$P_{крас}$(тв.)	22,8	H_2S(г.)	205,7
NaCl(тв.)	72,12	CaO(тв.)	39,7	CO_2(г.)	213,68	$CaCO_3$(тв.)	92,9

* Для ионов в растворе энтропия измеряется относительно энтропии иона H^+(р.), которая принята за ноль, поэтому энтропии некоторых ионов отрицательны.

составляют десятки Дж/(моль · К). Для газообразных веществ энтропия значительно выше — порядка нескольких сотен и зависит от массы частиц и их геометрического строения. Так оксид углерода(IV), молекула которого линейна, имеет энтропию меньше, чем приблизительно равный ему по массе оксид азота(IV), имеющий нелинейное строение. Это можно объяснить тем, что у молекулы NO_2 больше вращательных свобод.

На основании данных о стандартной энтропии веществ можно рассчитать изменение энтропии различных химических процессов. Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути процесса и равно разности энтропий продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ - \sum_j \nu_j S^\circ. \qquad (1.20)$$

Во многих случаях изменение энтропии процесса можно оценить качественно:

• Энтропия всегда увеличивается при переходе из конденсированного состояния (твердого или жидкого) в парообразное, например, S°_{298} I_2(тв.) = = 117 кДж/(моль · К), а S°_{298} I_2(г.) = 260,6 Дж/(моль · К);

• Энтропия возрастает при растворении твердого или жидкого вещества, причем чем больше степень диссоциации, тем заметней увеличивается энтропия. При растворении газов, напротив, энтропия уменьшается:

Вещество	CH_3OH(ж.)	HCOOH(ж.)	NaCl(тв.)	HCl(г.)
S°_{298}(тв., ж. или г.)	127,0	129	72,4	186,7
S°_{298}(р.)	132,3	164	115,4	55,2

• Чем сложнее состав вещества, тем больше его энтропия. Например, для оксидов марганца MnO, Mn_2O_3 и Mn_3O_4 энтропия равна соответственно 61,50; 110,5 и 154,8 Дж/(моль · К);

• В химических реакциях энтропия возрастает, если в результате их увеличивается количество газообразных веществ. Например, в реакции термического разложения карбоната кальция:

$$CaCO_3(тв.) = CaO(тв.) + CO_2(г.)$$

энтропия возрастает: $\Delta_r S° = S°CO_2(г.) - S°CaCO_3(тв.) - S°CaO(тв.) = 231{,}68 + 39{,}7 - 92{,}9 = 178{,}48$ Дж/К.

Второе начало (*закон*) *термодинамики* регламентирует принципиальную возможность протекания различных процессов. В середине XIX в. этот закон был сформулирован в виде нескольких постулатов. Наиболее известные из них следующие:

Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая на это работу (Р. Клаузиус).

Теплота более холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы (У. Томсон).

И, наконец, с использованием понятия энтропии:

В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, при которых происходит увеличение энтропии ($\Delta S_{изол} > 0$).

Другими словами, процессы протекают самопроизвольно лишь в сторону менее упорядоченного состояния, т. е. нарастания беспорядка. Именно поэтому испарение жидкости, растворение соли в воде или смешение газов происходит самопроизвольно, а вместе с тем обратные процессы без обмена энергией с окружающей средой невозможны. Следовательно, увеличение энтропии является критерием самопроизвольного протекания процессов только в изолированных системах, т. е. не обменивающихся энергией с внешней средой, а это довольно редкий случай. В открытых и замкнутых системах, кроме изменения энтропии, на направление процесса влияет еще и изменение энтальпии.

Рудольф Клаузиус (1822—1888). Немецкий физик. Ввел понятие энтропии. Обобщив работы Карно, Р. Клаузиус определил функцию S, которая зависит только от начального и конечного состояния обратимого процесса и $dS = \frac{dQ}{T}$. При этом он писал: «Предлагаю величину S назвать энтропией от греческого τροπή — *преобразование*. Я специально так подобрал слово энтропия, чтобы оно было созвучно со словом энергия, так как эти две величины настолько сходны по своему физическому значению, что созвучие их кажется мне полезным».

Пример 1.4. Определите изменение энтропии 1 моля NaCl при нагревании от 25 °С до 850 °С и энтропию хлорида натрия при этой температуре, если известно, что $c_p(\text{NaCl (тв.)}) = 45{,}94 + 16{,}32 \cdot 10^{-3}\, T$ (кДж/(моль · К), $c_p(\text{NaCl (ж.)}) = 66{,}53$ Дж/(моль · К), $T_{пл} = 800$ °С, $\Delta H^\circ_{пл} = 31{,}0$ кДж/моль.

Решение. В соответствии с уравнением 1.19 разобьем процесс нагревания хлорида натрия на три этапа:

1. Нагревание от комнатной температуры до температуры плавления:

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{973} \frac{c_p(\text{тв.})}{T}\, \mathrm{d}T = 45{,}93 \ln \frac{973}{298} + 16{,}32 \cdot 10^{-3} (973 - 298) = 54{,}34 + 11{,}02 =$$

$$= 65{,}36 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Плавление при $T = 973$ К:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H^\circ_{пл}}{T_{пл}} = \frac{31\,000}{973} = 31{,}86 \text{ Дж/}\left(\text{моль} \cdot \text{К}\right).$$

Нагревание расплава до температуры 850 °С:

$$\Delta S_3 = \int_{973}^{1023} \frac{c_p(\text{ж.})}{T}\, \mathrm{d}T = 66{,}53 \ln \frac{1023}{973} = 3{,}33 \text{ Дж/}\left(\text{моль} \cdot \text{К}\right).$$

Сложив полученные величины, получим искомую величину изменения энтропии:

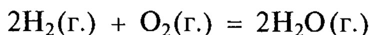
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 65{,}36 + 31{,}86 + 3{,}33 = 100{,}55 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Энтропия NaCl при температуре 1023 К будет равна:

$$S_{1023} = S_{298} + \Delta S = 72{,}12 + 100{,}55 = 172{,}67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

1.2.2. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Критерий самопроизвольного протекания процессов

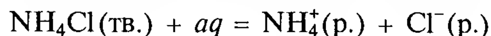
Какие же процессы идут самопроизвольно в неизолированных системах? При взаимодействии водорода с кислородом самопроизвольно образуется вода:



$$2H_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) = 2H_2O(\text{г.})$$

В этой реакции энтропия уменьшается, но выделяется большое количество теплоты ($\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$), т. е. самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии.

Самопроизвольно происходит и растворение хлорида аммония в воде:



$$NH_4Cl(\text{тв.}) + aq = NH_4^+(\text{р.}) + Cl^-(\text{р.})$$

Этот процесс сопровождается понижением температуры (поглощением теплоты) и увеличением энтропии ($\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$), причем главную роль играет последний фактор. Таким образом, можно сказать, что любая система стремится к минимуму энтальпии и максимуму энтропии. В термодинамике вводится новая функция, связывающая две предыдущих величины — *энергия Гиббса* (G):

$$G \equiv H - TS. \tag{1.21}$$

Основная ценность этой функции заключается в том, что ее изменение при постоянной температуре и давлении определяет самопроизвольность процессов:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0. \tag{1.22}$$

Чтобы понять, какой смысл имеет величина ΔG, вернемся к выражению первого начала термодинамики:

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} + E. \tag{1.23}$$

Если процесс обратимый, то, согласно второму закону термодинамики, теплоту можно выразить произведением температуры на изменение энтропии:

$$\Delta U = T\Delta S - A_{\text{расш}} + E. \tag{1.24}$$

Тогда в случае постоянства давления та часть внутренней энергии, которая может превратиться в полезную работу E (в том числе использоваться на перераспределение масс в системе, т.е. на химическое превращение), равна изменению энергии Гиббса:

$$E = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta G. \tag{1.25}$$

Таким образом, величина ΔG характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу.

Химический потенциал. Та часть энергии, которая расходуется на перераспределение масс в системе, т.е. на совершение химической реакции, может быть представлена в виде суммы произведений:

$$E = \sum \mu_i \Delta n_i,$$

где Δn — изменение количества вещества, а μ — *химический потенциал*. При постоянном давлении и температуре:

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i.$$

Из этого выражения следует, что химический потенциал некоторого вещества характеризует изменение энергии Гиббса при добавлении этого вещества в систему при постоянных давлении, температуре и количестве других веществ:

$$\mu_i = (\mathrm{d}G/\mathrm{d}n)_{PT} = \bar{G}_i.$$

Другими словами, химический потенциал индивидуального вещества — это мольное изменение энергии Гиббса $\bar{G}_i$ при постоянном давлении и температуре. Поэтому в основном тексте чаще всего используется в основном энергия Гиббса. Для других условий, например V, T = const, химический потенциал определяется уравнением:

$$\mu_i = (\mathrm{d}F/\mathrm{d}n)_{VT} = \bar{F}_i.$$

При условии постоянства объема пользуются термодинамической функцией, которая называется *энергией Гельмгольца* (F):

$$F \equiv U - TS. \tag{1.26}$$

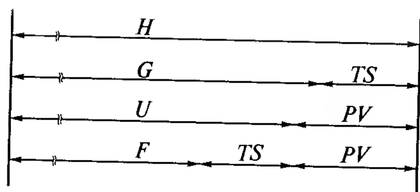


Рис. 1.11. Соотношение между функциями U, H, G и F

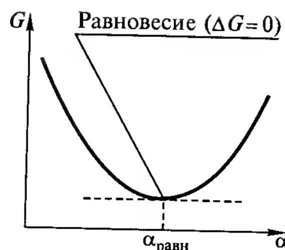


Рис. 1.12. Зависимость энергии Гиббса (G) от степени превращения реагентов (α) в химическом процессе

В изохорном процессе полезная работа определяется изменением энергии Гельмгольца, а условием самопроизвольности процесса является ее уменьшение $\Delta F < 0$. В химии обычно пользуются энергией Гиббса, поскольку чаще всего химические реакции проводят при постоянном (атмосферном) давлении. Для процессов, протекающих в конденсированной фазе, изменения энергий Гиббса и Гельмгольца практически совпадают. Соотношения между наиболее часто используемыми термодинамическими функциями представлены на рис. 1.11. Следует отметить только, что абсолютные значения этих функций определить нельзя, так как они включают внутреннюю энергию. На рисунке это отражено разрывом на соответствующих отрезках.

Итак, в неизолированной системе процесс происходит самопроизвольно, если ему соответствует уменьшение энергии Гиббса. Когда же такой процесс завершится? В ходе превращения обязательно наступает момент, когда энергия Гиббса достигнет минимального значения, любое дальнейшее изменение соотношения количеств веществ неизбежно приведет к увеличению G. На рис. 1.12 представлена зависимость энергии Гиббса от соотношения реагентов в химическом процессе. *Состояние системы, которому соответствует* $\Delta G = 0$, *называют равновесием.*

В табл. 1.4 перечислены условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса для разного типа систем.

Понятие химического потенциала ввел в своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» американский физик-теоретик, один из основоположников термодинамики и статистической механики **Дж. Уиллард Гиббс (1839—1903).** В этой статье он разработал теорию термодинамических потенциалов, доказал правило фаз (общее условие равновесия гетерогенных систем), создал термодинамику поверхностных явлений и электрохимических процессов; обобщил принцип энтропии, применив второе начало термодинамики к широкому кругу процессов, и вывел фундаментальные уравнения, позволяющие определять направление реакций и условия равновесия для смесей любой сложности. Многие идеи современной равновесной термодинамики берут начало из этих работ Дж. Гиббса.

Таблица 1.4

Критерии возможности самопроизвольного протекания процесса

Ограничения, накладываемые на систему	Изолированная система	Неизолированная система	
		T, P = const	T, V = const
Функция состояния	S	G	F
Определение изменения функции состояния	$\Delta S = Q_{обр}/T$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$
Критерий самопроизвольного протекания процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$
Условие равновесия	$\Delta S = 0$ максимум S	$\Delta G = 0$ минимум G	$\Delta F = 0$ минимум F

1.2.3. Расчет изменения энергии Гиббса в результате химических реакций. Диаграммы Эллингéма

Итак, для решения поставленной нами задачи — определения возможности протекания реакции — необходимо определить отвечающее ей изменение энергии Гиббса. Как рассчитать эту величину? Первым приближением является расчет стандартного значения ΔG°_{298}, т. е. ΔG для стандартных условий (P = 1 атм, C = 1 моль/л) и T = 298 K. При этом следует учитывать, что энергия Гиббса является функцией состояния и, следовательно, ее изменение зависит не от пути протекания процесса, а только от начального и конечного состояний системы.

Первый способ расчета аналогичен методу оценки изменения энтальпии реакции по табулированным энтальпиям образования различных веществ. В сход-

Таблица 1.5

Стандартные величины $\Delta_f G^\circ_{298}$ некоторых веществ (кДж/моль)

Вещество	$\Delta_f G^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f G^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f G^\circ_{298}$	Вещество	$\Delta_f G^\circ_{298}$
$AgCl$(тв.)	–109,8	$NaCl$(тв.)	–384,1	NH_3(г.)	–16,71	H_2O(г.)	–228,61
Ag_2O(тв.)	–31,1	NaF(тв.)	–543,3	N_2H_4(г.)	159,28	H_2O(ж.)	–237,24
Al^{3+}(р.)	–490,5	LiF(тв.)	–584,1	NH_4Cl(тв.)	–203,2	H^+(р.)	0
$AlCl_3$(тв.)	–628,6	Cl^-(р.)	–131,4	NO(г.)	86,58	OH^-(р.)	–157,42
$AlBr_3$(тв.)	–490,6	HCl(г.)	–94,79	NO_2(г.)	51,5	O_3(г.)	162,7
Al_2O_3(тв.)	–1582	HCl(р.)	–131,2	N_2O_4(г.)	98,29	H_2O_2(ж.)	–120,4
CaO(тв.)	–604,2	ClO_2(г.)	122,3	HNO_3(г.)	–74,8	H_2S(г.)	–33,8
$CaCO_3$(тв.)	–1128,8	Cl_2O(г.)	93	$P_{бел}$(тв.)	0	H_2Se(г.)	–19,7
CO_2(г.)	–394,38	HF(г.)	–272,8	$P_{крас}$(тв.)	–11,9	H_2Te(г.)	—
$FeBr_3$(тв.)	–246	HBr(г.)	–51,2	P_4O_{10}(тв.)	–2697,8	SO_2(г.)	–300,2
Fe_2O_3(тв.)	–740,3	HI(г.)	1,78	PH_3(г.)	13,39	SO_3(г.)	–370

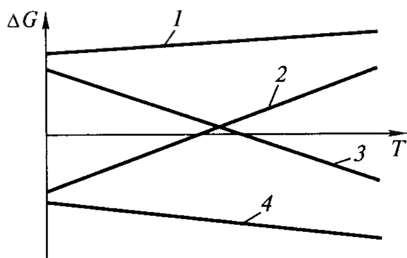


Рис. 1.13. Возможные типы зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры:
1 — $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$; *2* — $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$; *3* — $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$; *4* — $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$

ные таблицы (табл. 1.5 и прил. 1) сведены и величины $\Delta_f G^\circ_{298}$ и точно так же принято, что для простых веществ $\Delta_f G^\circ_{298} = 0$.

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{298} - \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ_{298}. \qquad (1.27)$$

Анализ подобных таблиц полезен при сопоставлении свойств близких по строению соединений. Особенно информативно такое сравнение для бинарных соединений, поскольку позволяет оценить возможность их синтеза из простых веществ. Например, среди водородных соединений элементов 16-й (VI) группы возможно получение из простых веществ ($\Delta_f G^\circ_{298} < 0$) только H_2O и H_2S, тогда как для более тяжелых аналогов (H_2Se и H_2Te), напротив, вероятно самопроизвольное разложение в стандартных условиях.

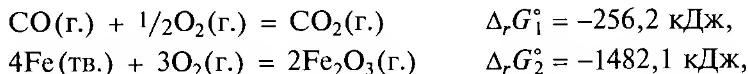
Второй способ основан на расчете сначала величин $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ для данного процесса, а потом, исходя из них — величины $\Delta_r G^\circ_{298}$ по формуле

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ_{298}. \qquad (1.28)$$

Данный способ хорош тем, что позволяет оценить, как изменится знак $\Delta_r G^\circ$ при изменении температуры. Хотя энтальпия и энтропия веществ зависят от температуры, но, как было показано в примере 1.3, для реакции изменение величины $\Delta_r H^\circ$ незначительно (то же можно показать и для $\Delta_r S^\circ$), поэтому приближенно считают, что в некотором интервале температур $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ — величины практически постоянные.

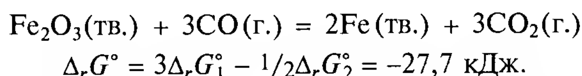
На рис. 1.13 показана зависимость изменения энергии Гиббса от температуры при различных сочетаниях величин $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. Когда ответ о возможности самопроизвольного протекания процесса неоднозначен ($\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ или $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$), следует учитывать, что при ***высоких температурах основную роль играет энтропийный фактор, а при низких — энтальпийный.*** Результаты анализа зависимостей, приведенных на рис. 1.13, суммированы в табл. 1.6.

И, наконец, третий способ расчета $\Delta_r G^\circ$ основан на комбинации значений $\Delta_r G^\circ$ хорошо изученных реакций. Например, если известны значения $\Delta_r G^\circ$ для реакций



$$CO(г.) + {}^1/_2O_2(г.) = CO_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ_1 = -256{,}2 \text{ кДж},$$
$$4Fe(тв.) + 3O_2(г.) = 2Fe_2O_3(г.) \qquad \Delta_r G^\circ_2 = -1482{,}1 \text{ кДж},$$

то для реакции



$$Fe_2O_3(тв.) + 3CO(г.) = 2Fe(тв.) + 3CO_2(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ = 3\Delta_r G^\circ_1 - {}^1/_2\Delta_r G^\circ_2 = -27{,}7 \text{ кДж}.$$

Последний способ используется для определения температуры восстановления оксидов металлов углеродом, CO или металлами с помощью *диаграммы Эллингема*, характеризующей зависимости $\Delta_f G^\circ$ оксидов от температуры (рис. 1.14). На этой диаграмме обычно изображают температурные зависимости $\Delta_r G^\circ$ реакций окисления металлов, углерода и CO кислородом (в расчете на

Таблица 1.6

Вероятность самопроизвольного протекания химических реакций

Возможные комбинации $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$	Вероятность самопроизвольной реакции	Пример химической реакции
$\Delta_r H^\circ > 0,\ \Delta_r S^\circ > 0$	Возможна при высоких T	$2Cu_2O$(тв.) = $4Cu$(тв.) + O_2(г.)
$\Delta_r H^\circ > 0,\ \Delta_r S^\circ < 0$	Невозможна ни при каких T	$3O_2$(г.) = $2O_3$(г.)
$\Delta_r H^\circ < 0,\ \Delta_r S^\circ > 0$	Возможна при любых T	$2C$(тв.) + O_2(г.) = $2CO$(г.)
$\Delta_r H^\circ < 0,\ \Delta_r S^\circ < 0$	Возможна при низких T	$2NO_2$(г.) = N_2O_4(г.)

1 моль O_2) в предположении, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры. Изломы на прямых соответствуют температурам плавления оксидов металлов.

Из диаграммы Эллингема следует, например, что при 298 K оксид никеля нельзя восстановить углеродом:

$$2Ni + O_2 = 2NiO \qquad \Delta G_1^\circ$$

$$2C + O_2 = 2CO \qquad \Delta G_2^\circ$$

$$NiO + C = Ni + CO \qquad \Delta G_3^\circ = 1/2(\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ)$$

При 298 K $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$, следовательно, $\Delta G_3^\circ > 0$, и реакция не идет. Процесс термодинамически вероятен в стандартных условиях, если $\Delta G_3^\circ < 0$. Из графика следует, что такое возможно лишь при $T > T_1$ (680 K).

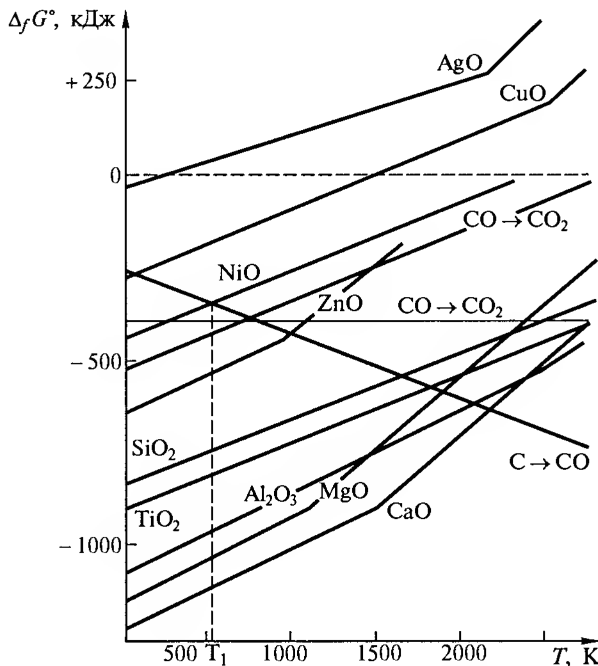


Рис. 1.14. Зависимость $\Delta_f G^\circ$ некоторых оксидов от температуры (диаграмма Эллингема)

До сих пор мы обсуждали возможность расчета изменения энергии Гиббса в стандартных условиях ($P = 1$ атм, $C = 1$ моль/л). Какую информацию можно получить из этих данных?

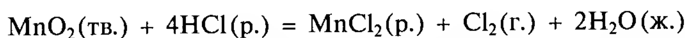
1. Если $\Delta G^\circ \ll 0$, реакция возможна в реальных условиях, а если $\Delta G^\circ \gg 0$, то возможна лишь обратная реакция.

2. Если $|\Delta G^\circ|$ не превышает 40 кДж, то, изменяя условия (давление или концентрацию), можно добиться, чтобы ΔG стало меньше 0.

3. Если $\Delta G^\circ = 0$, это не означает, что в реальных условиях процесс является равновесным.

Пример 1.5. Возможно ли в стандартных условиях получить хлор взаимодействием оксида марганца(IV) с хлороводородной кислотой?

Решение. Прежде всего рассчитаем $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции, используя табличные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298}.



$$MnO_2(\text{тв.}) + 4HCl(\text{р.}) = MnCl_2(\text{р.}) + Cl_2(\text{г.}) + 2H_2O(\text{ж.})$$

$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O) + \Delta_f H^\circ_{298}(Cl_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(Mn^{2+}(\text{р.})) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(Cl^-(\text{р.})) - \Delta_f H^\circ_{298}(MnO_2) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(H^+(\text{р.})) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(Cl^-(\text{р.})) = 2\cdot(-285{,}84) - 223{,}01 + 521{,}5 + 2\cdot 167{,}2 = 61{,}21$ кДж;

$\Delta_r S^\circ_{298} = 2S^\circ_{298}(H_2O) + S^\circ_{298}(Cl_2) + S^\circ_{298}(Mn^{2+}(\text{р.})) + 2S^\circ_{298}(Cl^-(\text{р.})) - S^\circ_{298}(MnO_2) - 4S^\circ_{298}(H^+(\text{р.})) - 4S^\circ_{298}(Cl^-(\text{р.})) = 2\cdot 70{,}08 + 222{,}9 + (-74{,}89) - 53{,}1 - 2\cdot 56{,}54 = 121{,}77$ Дж/К.

Напомним, что $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} ионов определены относительно соответствующих величин для H^+(р.) и, соответственно, $\Delta_f H^\circ_{298}$ (H^+(р.)) = 0, S°_{298} (H^+(р.)) = 0, а S°_{298} некоторых ионов металлов могут быть < 0.

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298\ \Delta_r S^\circ_{298} = 61\,210 - 298\cdot 121{,}77 = 24\,922 \text{ Дж}.$$

В стандартных условиях, т.е. при концентрации HCl, равной 1 моль/л, эта реакция самопроизвольно не пойдет. Более того, одним изменением температуры, а оно при работе с растворами не может превышать 100 °С, нельзя изменить знак $\Delta_r G^\circ$. Однако абсолютная величина $\Delta_r G^\circ$ невелика, поэтому при изменении концентрации HCl возможно добиться $\Delta_r G < 0$. Действительно, хлор получают таким способом, используя концентрированную кислоту (10М).

1.2.4. Зависимость изменения энергии Гиббса от реальных условий осуществления химической реакции

Возникает вопрос, как реальные условия проведения химических процессов, в том числе величины давления и концентрации реагирующих веществ, влияют на вероятность самопроизвольного протекания реакции, каким образом надо менять эти параметры, чтобы реакция была возможна, и какой выход продуктов следует ожидать в результате того или иного процесса.

Нетрудно показать, что при изменении давления энергия Гиббса меняется следующим образом[1]:

$$G = G^\circ + RT\ln(p/p^\circ). \tag{1.29}$$

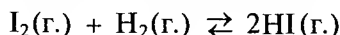
[1] Дифференцируя уравнение $G = U + PV - TS$ и используя дифференциальное выражение первого и второго законов термодинамики $dU = TdS - PdV$, можно убедиться, что при постоянной температуре $dG = VdP$. Тогда для идеального газа $dG = (RT/P)dP$ и после интегрирования получаем $G_2 = G_1 + RT\ln p_2/p_1$.

Поскольку стандартным является состояние, для которого p = 1 атм, то отношение p/p° численно равно давлению, выраженному в атмосферах. Это отношение называют *активностью* (a). Активность — величина безразмерная. Для конденсированного состояния (жидкостей и твердых тел) под активностью вещества понимают отношение его концентрации к концентрации в стандартном состоянии (табл. 1.7). Тогда для любого вещества зависимость мольной энергии Гиббса от реальных, нестандартных условий при заданной температуре можно выразить уравнением:

$$G = G^\circ + RT\ln a. \qquad (1.30)$$

В табл. 1.7 показано, как определяются активности, которые необходимо учитывать при расчете изменения энергии Гиббса в реальных условиях.

Для химической реакции, например, при синтезе иодоводорода, зависимость $\Delta_r G$ от реальных условий можно выразить следующим образом:



$$I_2(г.) + H_2(г.) \rightleftarrows 2HI(г.)$$

$$\Delta_r G = 2G(HI) - G(I_2) - G(H_2),$$

$$\Delta_r G = 2G^\circ(HI) + 2RT\ln a(HI) - G^\circ(I_2) - RT\ln a(I_2) - G^\circ(H_2) - RT\ln a(H_2).$$

Сгруппировав члены последнего уравнения, получим выражение, называемое изотермой химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT\ln\frac{a_{HI}^2}{a_{I_2}a_{H_2}}.$$

В общем виде для произвольной реакции это уравнение имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT\ln\left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}\right), \qquad (1.31)$$

где j — продукты реакции; i — исходные вещества; ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Таблица 1.7

Стандартные состояния и активности, принятые для расчетов энергии Гиббса и констант равновесия

Вещество	Стандартное состояние	Активность
Газ, чистый или в смеси	Парциальное давление газа p° = 1 атм	$a = p/p^\circ$
Чистая жидкость или твердое вещество	Чистая жидкость или твердое вещество	$a = 1$
Растворитель в разбавленном растворе	Чистый растворитель	$a \approx 1$
Вещество в растворе	Концентрация раствора 1 моль/л	Для разбавленных растворов $a \approx c$ (численно)

Таблица 1.8

Значения $\Delta_r G_{298}$ реакции синтеза иодоводорода при различных соотношениях реагентов

Номер опыта	a_{H_2}	a_{I_2}	a_{HI}	$RT\ln\Omega$, кДж	$\Delta_r G_{298}$, кДж
1	1,0	1,0	0,1	−11,42	−27,22
2	1,0	1,0	1,0	0	−15,81
3	1,0	0,02	0,5	6,27	−9,55
4	0,07	0,02	0,91	15,81	0
5	0,4	0,0061	1,2	15,81	0
6	0,01	0,01	1,5	24,87	9,02
7	0,1	0,01	1,2	18,41	2,86

Чтобы понять, как на основании уравнения (1.31) можно судить о направлении протекания процесса, рассмотрим варианты с разными парциальными давлениями исходных и конечных продуктов при синтезе иодоводорода. Для этой реакции $\Delta_r G^\circ_{298} = -15{,}81$ кДж. В табл. 1.8 приведены начальные активности реагентов, находящихся в смеси; вычисленные на основании этих данных значения

$$RT\ln\frac{a^2_{HI}}{a_{I_2}a_{H_2}} = RT\ln\Omega,$$

а также величины $\Delta_r G_{298}$, рассчитанные по формуле

Как видно из таблицы, в опытах (1—3) для реакции образования HI $\Delta_r G_{298} < 0$ и, следовательно, эта реакция идет самопроизвольно. Если реальные давления пара компонентов соответствуют опытам (4—5), $\Delta_r G_{298} = 0$ и процесс равновесен, т. е. активности всех веществ не изменяются во времени. Для опытов (6—7) $\Delta_r G_{298} > 0$ и самопроизвольно может идти только обратный процесс — разложение HI ($\Delta_r G_{прям} = -\Delta_r G_{обр}$). Таким образом, меняя соотношения реагентов, можно заставить реакцию идти в ту или другую сторону.

Пример 1.6. Определите, при какой температуре становится возможным разложение карбоната кальция при давлении CO_2, равном 0,1 атм, если:

	$CaCO_3$(тв.)	CaO (тв.)	CO_2(г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	−1206,9	−635,5	−393,5
S°_{298}, Дж/(моль · К)	92,9	39,7	213,7

Решение. Для реакции

$$CaCO_3(тв.) \rightleftarrows CaO(тв.) + CO_2(г.)$$

уравнение изотермы химической реакции (1.31) имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT\ln p(CO_2),$$

так как активности чистых (не образующих растворов) твердых веществ CaO и $CaCO_3$ равны единице, а активность CO_2 численно равна парциальному давлению[1]. Условие

[1] *Парциальное давление* газа в смеси газов равно тому давлению, которое имел бы этот газ в отсутствии других летучих компонентов; $p_i = x_i\,P_{общ}$, где x_i — мольная доля данного газа в смеси.

самопроизвольного разложения карбоната кальция: $\Delta G_T < 0$. Выполнив необходимые преобразования и считая, что $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$ не зависят от T, получим:

$$\Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} + RT\ln p(CO_2) < 0,$$
$$T > \Delta_r H^\circ_{298}/(\Delta_r S^\circ_{298} - R\ln p(CO_2)),$$
$$T > 990{,}5 K.$$

Следовательно, разложение карбоната кальция при давлении CO_2, равном 0,1 атм, возможно при температуре, превышающей 990,5 K (717 °C).

1.2.5. Условие химического и межфазового равновесия, константа равновесия

Как уже неоднократно отмечалось выше, условие равновесия выражается уравнением $\Delta G = 0$. Теперь рассмотрим, каких же соотношений реагентов возможно достичь в результате конкретной химической реакции или каких-либо других физико-химических процессов (диссоциация в растворе, межфазные равновесия). Из уравнения (1.31) следует, что в состоянии равновесия

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT\ln\left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}\right) = 0$$

и следовательно,

$$\Delta G^\circ_T = -RT\ln\left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}\right) = -RT\ln K. \qquad (1.32)$$

В условиях равновесия соотношения компонентов не изменяются во времени, а их активности из *текущих* становятся *равновесными.*

Отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активности исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, называют *константой равновесия*:

$$\left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}\right) = K. \qquad (1.33)$$

Константа равновесия является критерием полноты протекания реакции. Величина K безразмерна. Если $K \gg 1$, в равновесной смеси преобладают продукты реакции, а, если $K \ll 1$, то в ней преобладают реагенты. Например, K реакции синтеза HCl из простых веществ при 298 K равна $2{,}5 \cdot 10^{33}$, что соответствует равновесному давлению хлора и водорода $\approx 10^{-17}$ атм при давлении HCl, равном 1 атм. Для реакции синтеза селеноводорода из простых веществ $K = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$, а, следовательно, при давлении водорода 1 атм давление $H_2Se \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ атм.

Константу равновесия можно определить экспериментально либо рассчитать из термодинамических данных по формуле:

$$K = e^{-\Delta G^\circ_T/(RT)}. \qquad (1.34)$$

Константы равновесия. Согласно закону действующих масс (закону Гульдберга и Вааге), константа равновесия может быть рассчитана из концентраций реагирующих веществ (молярной или мольной доли) или парциальных давлений. Эти константы иногда называют концентрационными в отличие от *термодинамических K*, в которые входят активности компонентов. *Концентрационные константы* для реакций в газовой фазе, вычисленные с использованием концентраций K_c и парциальных давлений K_p, связаны друг с другом уравнением:

$$K_c = K_p(RT)^{\Delta n},$$

где Δn — изменение числа молей в результате реакции.

Из термодинамических данных можно рассчитать только термодинамическую константу равновесия.

Как видно из уравнения (1.34), константа равновесия зависит от температуры. С учетом того, что $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, повышение температуры приводит к уменьшению K для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) и к увеличению K для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$). Изменение активности компонентов реакции и изменение давления влияют не на величину K, которая постоянна, а на положение равновесия (степень превращения реагентов). Это влияние регламентирует *принцип подвижного равновесия* Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов положение равновесия смещается в сторону, ослабляющую это воздействие.

В табл. 1.9 показано, как влияет на смещение равновесия изменение температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

Экспериментально установленную зависимость K от температуры часто используют для определения термодинамических параметров различных про-

Таблица 1.9

Влияние различных факторов на положение равновесия

Внешнее воздействие	K	Изменение состава реакционной смеси	Примечание
Увеличение температуры	Изменяется	В сторону эндотермического процесса	Влияние тем больше, чем больше $\lvert\Delta H\rvert$
Увеличение давления	Не изменяется	В сторону уменьшения объема газообразных веществ	Важно для реакций с участием газообразных веществ
Увеличение концентрации исходных веществ	Не изменяется	В сторону образования продуктов реакции	Имеет большое значение для реакций в растворе
Уменьшение концентрации продуктов реакции	Не изменяется	В сторону образования продуктов реакции	Имеет большое значение для реакций в растворе

Понятие о неравновесной термодинамике. Классическая термодинамика рассматривает обратимые равновесные процессы в изолированных и закрытых системах. В то же время большинство реальных систем являются открытыми. Процессы, при которых система проходит через неравновесные состояния, рассматривает *неравновесная термодинамика.* Основное отличие неравновесной термодинамики от равновесной заключается в следующем.

Во-первых, термодинамические параметры изменяются во времени — существуют потоки массы и энергии (J). Во вторых, термодинамические параметры имеют различные значения в различных точках системы — возникают градиенты этих величин (X).

Например, если локально нагреть одну часть сосуда с газом (создать градиент температур), плотность газа в этой части системы уменьшится и возникнет поток массы газа в эту область. Для всех необратимых процессов поток энергии и массы прямо пропорционален градиенту соответствующих потенциалов (давления, температуры, концентрации и т.д.):

$$J_i = L_i X_i.$$

Другим важным постулатом неравновесной термодинамики является утверждение, что изменение энтропии в открытых системах можно выразить соотношением

$$dS = dS_1 + dS_2,$$

где dS_1 — изменение энтропии, вызванное взаимодействием с окружающей средой, а dS_2 — внутренними процессами. Изменение энтропии во времени (производство энтропии) выражается подобным уравнением:

$$dS/d\tau = dS_1/d\tau + dS_2/d\tau.$$

Для открытых систем при достижении равновесного или стационарного состояния изменение энтропии во времени отсутствует: $dS/d\tau = 0$. Возникшая из-за неравновесности внутри системы энтропия должна выводиться в окружающую среду.

Таким образом, постулаты о линейном соответствии между потоком и градиентом потенциала и о локальном равновесии и минимуме производства энтропии дают возможность распространить закономерности классической термодинамики на подавляющее большинство реальных открытых систем.

Еще одной особенностью неравновесных процессов является возможность их непредсказуемого развития. Если в закрытых системах процессы диффузии и различные флуктуации (диссипативные процессы) приводят к однородному равновесному состоянию, то в открытых системах те же процессы могут приводить к новым неравновесным упорядоченным состояниям — *диссипативным структурам.* Примером таких диссипативных структур и возникновения *порядка через флуктуации* могут являться колебательные реакции. Подробно такие реакции описаны в гл. 2.

Большой вклад в развитие неравновесной термодинамики внес **И. Р. Пригожин**, лауреат Нобелевской премии 1977 г., который утверждал, что «в любой неравновесной системе существуют локальные участки, находящиеся в равновесном состоянии. В классической термодинамике равновесие относится ко всей системе, а в неравновесной — только к ее отдельным частям».

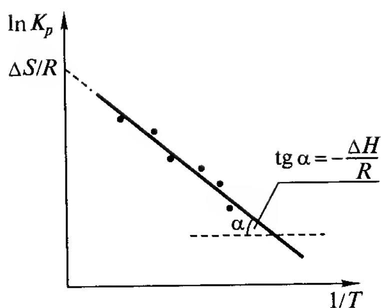


Рис. 1.15. Зависимость константы равновесия от температуры

цессов. В результате логарифмирования уравнения (1.34) получают соотношение

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \qquad (1.35)$$

из которого следует, что в некотором интервале температур, где $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ не зависят от T, имеет место линейная зависимость $\ln K$ от обратной температуры (рис. 1.15). Тангенс угла наклона прямой ($\mathrm{tg}\,\alpha$) равен $-\Delta_r H^\circ/R$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\Delta_r S^\circ/R$.

В заключение вернемся к вопросам, сформулированным в начале подразд. 2.1.

- Определить вероятность самопроизвольного прохождения процесса можно, рассчитав ΔG по формуле (1.31) и используя

а) табличные данные о стандартных термодинамических функциях различных веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298}, $\Delta_f G^\circ_{298}$, c_p);

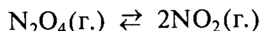
б) реальные условия проводимого процесса (температура, активности компонентов).

- Определить теоретически возможный выход продуктов реакции можно, используя уравнение (1.34) и рассчитав константу равновесия. Изменение температуры, давления и концентраций реагирующих веществ позволяет смещать положение равновесия, т. е. управлять процессом.

- Полученные данные ничего не говорят о механизме реакций и о реальной скорости процесса.

- Представленный выше подход к описанию равновесных процессов с некоторыми специфическими особенностями применим к фазовым равновесиям (см. гл. 3), равновесиям в окислительно-восстановительных реакциях (разд. 1.4), процессам диссоциации в растворе и кислотно-основным равновесиям (разд. 1.5).

Пример 1.7. Определите константу равновесия и степень превращения реакции диссоциации N_2O_4 при $T = 298$ K и $T = 350$ K и общем давлении 1 атм, если известно, что для реакции



$$N_2O_4(\text{г.}) \rightleftarrows 2NO_2(\text{г.})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 58{,}04 \text{ кДж}, \quad \Delta_r S^\circ_{298} = 176{,}6 \text{ Дж/К}.$$

Как изменится степень превращения при увеличении давления до 2 атм?

Решение. Сначала рассчитаем значения ΔG°_{298} и ΔG°_{350} по формуле (1.31) и получим, что $\Delta G^\circ_{298} = 5{,}38$ кДж, $\Delta G^\circ_{350} = -3{,}77$ кДж. Далее, используя уравнение (1.34), рассчитаем K:

при 298 K $K = \exp(-\Delta G^\circ_{298}/RT) = \exp[-5380/(8{,}31 \cdot 298)] = 0{,}11$,

при 350 K $K = \exp(-\Delta G^\circ_{350}/RT) = \exp[3770/(8{,}31 \cdot 350)] = 3{,}65$.

Чтобы ответить на вопрос о степени превращения, начнем с вывода соотношения, связывающего K со степенью превращения. Отметим, что это соотношение справедливо только для реакций в газовой фазе с определенными стехиометрическими коэффициентами, хотя метод расчета указанной зависимости везде одинаков:

$$K = \frac{a^2_{NO_2}}{a_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1+\alpha)^2}\frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)}.$$

Решив это уравнение, получим, что при 298 K $\alpha = 0{,}167$, а при 350 K $\alpha = 0{,}69$. Следовательно, при комнатной температуре 16,7 % молекул N_2O_4 подвергается диссоциации, а при повышении температуры на 52° распадается 69 % N_2O_4. При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермического процесса ($\Delta_r H^\circ_{298} > 0$). При повышении давления K не изменяется, а изменяется степень превращения. При 350 K и $P = 2$ атм величина α составляет 0,56, т. е. положение равновесия смещается в сторону уменьшения числа молей газа.

Величина	N_2O_4 (г.)	$2NO_2$ (г.)	Сумма
Число молей в начале реакции	n	0	n
Число молей в состоянии равновесия	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$n(1+\alpha)$
Мольная доля в состоянии равновесия	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$2\alpha/(1+\alpha)$	1
Парциальное давление в состоянии равновесия	$P(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$2P\alpha/(1+\alpha)$	P

Контрольные вопросы

1.10. Предскажите, не проводя вычислений, как изменится энтропия при протекании следующих реакций:

а) CO(г.) + Cl_2(г.) = $COCl_2$(г.)

б) NH_4NO_3(тв.) = N_2O(г.) + $2H_2O$(г.)

в) Ba^{2+}(р.) + SO_4^{2-}(р.) = $BaSO_4$(тв.)

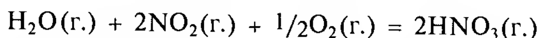
г) H_2(г.) + Cl_2(г.) = $2HCl$(г.)

1.11. Вычислите изменение энтальпии при: а) плавлении 1 моля воды ($\Delta H_{пл} = 6{,}02$ кДж/моль, $T = 273$ K, б) кипении 1 моля воды ($\Delta H_{кип} = 40{,}7$ кДж/моль, $T = 373$ K). Объясните разницу в этих значениях. Для сероводорода $\Delta S^\circ_{исп} = 88$ Дж/(моль · K). Как объяснить разницу в величинах $\Delta S^\circ_{исп}$ для H_2O и H_2S?

1.12. Определите, во сколько раз изменится $\Delta_r S^\circ$ в интервале температур 298 — 398 K для реакции SO_2(г.) + Cl_2(г.) = SO_2Cl_2(г.), если известно, что

Вещество	SO_2(г.)	Cl_2(г.)	SO_2Cl_2(г.)
S°_{298}, Дж/(моль · K)	248,1	223,0	311,3
c_p, Дж/(моль · K)	39,9	34,9	77,4

1.13. Известно, что при температуре $T \leq 300$ K реакция



$$H_2O(г.) + 2NO_2(г.) + {}^1/{}_2O_2(г.) = 2HNO_3(г.)$$

идет самопроизвольно. Считая, что $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры, и не проводя расчетов, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

а) как изменится энтропия в этом процессе,

б) как изобразить схематически зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры,

в) является ли эта реакция экзо- или эндотермической?

1.14. На основании диаграммы Эллингема (см. рис. 1.14) определите, возможно ли восстановить оксид магния алюминием и, если да, то при каких условиях.

1.15. На основании термодинамических расчетов, используя данные табл. 1.1 и 1.2 и считая, что величины $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры, определите:

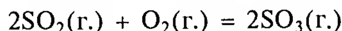
а) изменение энтальпии при разложении Fe_2O_3 до FeO в стандартных условиях;

б) является ли Fe_2O_3 основным продуктом при окислении металлического железа в стандартных условиях;

в) какой из оксидов преимущественно образуется при 500 K.

1.16. Должна ли реакция всегда протекать самопроизвольно при любых экспериментальных условиях, если для нее $\Delta_r G^\circ < 0$?

1.17. Используя данные табл. 1.1 и 1.2 и считая, что $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры, определите, будет ли самопроизвольно идти реакция



$$2SO_2(г.) + O_2(г.) = 2SO_3(г.)$$

при 1000 K, если парциальные давления компонентов смеси равны:

$$p_{SO_2} = 0{,}5 \text{ атм}, \; p_{O_2} = 0{,}8 \text{ атм}, \; p_{SO_3} = 0{,}9 \text{ атм}.$$

1.18. 0,2 моля Br_2 нагрели до 1027 °C. Определите, какой объем займет эта система, находящаяся в равновесии при $P_{общ} = 0{,}5$ атм при следующих условиях:

	Br_2(г.)	Br(г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	30,9	111,8
ΔS°_{298}, Дж/(моль · K)	245,5	186,9

1.19. Определите $\Delta_r H^\circ_T$ реакции

$$MgCO_3(тв.) = MgO(тв.) + CO_2(г.)$$

если при 490 °C равновесное парциальное давление пара CO_2 равно 79 гПа, а при 540 °C — 996 гПа.

1.20. Газообразный трифторид хлора при нагревании разлагается на монофторид хлора и фтор.

а) Определите, будет ли самопроизвольно идти реакция разложения при 800 K, если парциальные давления компонентов в смеси составляют соответственно $p_{ClF_3} = 0{,}07$ атм, $p_{ClF} = 0{,}5$ атм, $p_{F_2} = 0{,}3$ атм; б) определите степень диссоциации ClF_3(г.) при 800 K и равновесное давление пара фтора в системе, если общее давление равно 0,8 атм; в) объясните, как изменится степень разложения ClF_3(г.) при увеличении объема системы

	ClF_3(г.)	ClF(г.)	F_2(г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	−157	−50	0
S°_{298}, Дж/(моль · K)	281,5	217,8	202,9

1.21. Вычислите константу диссоциации муравьиной кислоты, если $\Delta_f G^\circ_{298}$ $HCOO^-$(р.) и HCOOH(р.) соответственно равны −334,7 и −356,1 кДж/моль.

1.22. Установите, какая из жидкостей имеет большее давление насыщенного пара при 298 K: вода, бензол или муравьиная кислота при следующих условиях:

	H_2O(г.)	H_2O(ж.)	C_6H_6(г.)	C_6H_6(ж.)	HCOOH(г.)	HCOOH(ж.)
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	−228,6	−237,2	129,65	124,5	−335,7	−346,0

1.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Одна из важнейших задач неорганической химии — синтез веществ с заданным составом и свойствами. Для определения пути синтеза, выделения и очистки химических веществ полезно знать условия равновесия фаз. К фазовым равновесиям относятся такие процессы, как испарение (A(ж.) ⇄ A(г.)), плавление (A(тв.) ⇄ A(ж.)), растворение (A(тв.) + *aq* ⇄ A(р.)), полиморфные превращения (S(ромб.) ⇄ S(мон.)) и т.д.

Любые процессы в равновесной термодинамической системе подчиняются фундаментальному уравнению, объединяющему первый и второй законы термодинамики (1.24), дифференциальная форма которого с учетом соотношения $E = \sum\mu\Delta n$ имеет вид

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i. \tag{1.36}$$

Можно использовать другие термодинамические функции и получить эквивалентные уравнения, которые, как и уравнение (1.36), называют *уравнениями состояния*. Например, при выборе в качестве переменных температуры (T), давления (P) и количества молей (n) получим:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i. \tag{1.37}$$

Условием равновесия при выбранных параметрах является равенство нулю изменения энергии Гиббса. С помощью уравнения (1.37) можно определить условия, т.е. температуру (T), давление (P), концентрации[1], при которых система находится в равновесии. Геометрически условия равновесия фаз представляют в виде *фазовых диаграмм*.

Основной вопрос, который чаще всего приходится решать химикам-неорганикам, — как на основании фазовых диаграмм получить информацию о характере взаимодействия веществ, определить условия получения и выделения веществ в чистом виде. В связи с этим исключительно важно научиться «читать» фазовую диаграмму, т.е. понимать смысл ее элементов — линий, точек, поверхностей; определять области устойчивости фаз, а также прогнозировать изменение числа фаз и их состава при изменении температуры и давления.

1.3.1. Правило фаз Гиббса

Часто экспериментаторам в работе необходимо решать такие практические задачи, как приготовление и сохранение растворов (можно ли независимо менять температуру и концентрацию так, чтобы кристаллы соли, находящиеся в равновесии с раствором, сохранились?), синтез материала с заданным составом (можно ли сохранить в равновесии при фиксированном давлении кислорода смесь Fe_2O_3(тв.) + Fe_3O_4(тв.), если будет изменена температура?).

Для этого надо уметь определять *число степеней свободы*, т.е. число независимых параметров состояния системы (температура, давление, концентрация), которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

При описании фазовых равновесий используют также понятия *фаза* и *компонент*.

Рассмотрим эти понятия подробнее на двух примерах, упомянутых выше:

а) система состоит из ненасыщенного раствора хлорида калия в воде и насыщенного водяного пара над ним;

б) система состоит из смеси твердых оксидов Fe_2O_3, Fe_3O_4 и газообразного кислорода.

---

[1] При описании фазовых равновесий вместо количества молей используют мольные доли (x_i), где $x_i = n_i/\sum n_i$, и тогда величины G, S, V относятся к одному молю компонента i.

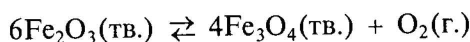
Фаза — это вещество или раствор, все составные части которого описываются одним и тем же уравнением состояния, например, уравнением (1.37).

Другими словами, фаза — это та часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства[1]. Если система состоит из одной фазы, она называется однофазной (гомогенной), а если из нескольких, то, соответственно, двух-, трех- или многофазной (гетерогенной). Так, в примере (а) система состоит из двух фаз — жидкой (раствор) и газообразной. Система (б) состоит из трех фаз — двух твердых (оксид железа(III) Fe_2O_3 и оксид железа(II, III) Fe_3O_4) и газообразной (кислород).

Термодинамическая система обычно состоит из химических веществ (составляющих веществ). Вещества, которые необходимы и достаточны для определения состава и свойств любых фаз системы, называются *компонентами.*

Если в системе не происходят обратимые химические реакции, то понятие компонент совпадает с понятием вещество, и все составляющие вещества являются компонентами. Так, в системе (а) есть два компонента (хлорид калия и вода).

Если же в системе имеют место химические реакции, то для определения качественного и количественного состава фаз необязательно знать все составляющие вещества, так как существуют уравнения, выражающие условия химического равновесия и связывающие их термодинамические функции, например химические потенциалы. В общем случае, число компонентов определяют путем вычитания из общего числа составляющих веществ, имеющихся в системе, числа независимо протекающих химических реакций. В системе (б) есть три химических вещества — Fe_2O_3, Fe_3O_4 и кислород, которые связаны реакцией



$$6Fe_2O_3(\text{тв.}) \rightleftarrows 4Fe_3O_4(\text{тв.}) + O_2(\text{г.})$$

следовательно, число компонентов равно двум. Выбор компонентов произволен (Fe_2O_3 и Fe_3O_4, либо Fe_2O_3 и O_2, либо Fe_3O_4 и O_2), а их число в равновесной системе фиксировано (в данном случае — два).

По количеству компонентов системы подразделяют на одно-, двух-, трехкомпонентные и т. д.

Число степеней свободы, фаз и компонентов в системе, находящейся в равновесии, не может быть произвольным. Оно подчиняется правилу фаз Гиббса:

Если в равновесной системе присутствует Ф фаз и К компонентов, то число степеней свободы С определяется уравнением[2]:

$$С = К + 2 - Ф. \qquad (1.38)$$

Правило фаз помогает ответить на интересующий экспериментатора вопрос, например, об условии сохранения раствора ненасыщенным, т. е. определить, можно ли независимо изменять температуру и концентрацию так, чтобы

[1] В общем случае говорят, что фаза — это вещество или раствор, свойства которого при переходе от одного состава к другому меняются непрерывно. Так, растворы, имеющие разную концентрацию, но одинаковый качественный состав, относятся к одной фазе (см. подразд. 1.3.3).

[2] Число 2 в уравнении Гиббса означает, что система находится под влиянием двух внешних полей — температуры и давления. В случае дополнительного внешнего поля, например, магнитного или электрического, уравнение принимает вид С = К + 3 – Ф.

число фаз оставалось постоянным (т. е. определить число степеней свободы). Так, в случае с раствором хлорида калия система содержит два компонента (KCl и H_2O), две фазы (раствор и пар), и, соответственно, имеет две степени свободы (С = К + 2 – Ф = 2 + 2 – 2 = 2). Это значит, что можно независимо изменять в некоторых пределах и температуру, и концентрацию соли так, что раствор хлорида калия остается ненасыщенным.

Вывод правила фаз. Для того, чтобы вывести уравнение (1.38), представим, что система состоит из К компонентов и Ф фаз. Каждая фаза характеризуется уравнением состояния (1.37):

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

Это уравнение содержит (К – 1) + 2 переменных (T, P и мольные доли компонентов n_i, причем $\sum_i n_i = 1$). Тогда число переменных для всех фаз равно Ф(К – – 1) + 2. В условиях равновесия для каждого компонента должно выполняться условие равенства химических потенциалов в каждой фазе:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \ldots = \mu_i^{(\Phi)},$$

где верхний индекс указывает фазу. Всего для каждого компонента имеет место (Ф – 1) уравнение, а для всех К компонентов — К(Ф – 1) уравнений. Поскольку число независимых переменных равно разности между общим числом переменных и числом уравнений связи, то число степеней свободы равно:

$$С = Ф(К – 1) + 2 – К(Ф – 1) = К + 2 – Ф.$$

В более общем виде правило фаз записывается следующим образом:

$$С = К + 2 – Ф – \alpha, \tag{1.39}$$

где α — число ограничений, накладываемых на число степеней свободы. Например, в системе, представляющей собой азеотропную смесь HCl и H_2O, есть дополнительное условие: составы жидкой и газовой фаз одинаковы x(ж.) = x(г.) (концентрация хлороводорода в растворе x(ж.) равна концентрации хлороводорода в газовой фазе x(г.)). Следовательно, $\alpha = 1$ и число степеней свободы в этой системе на 1 меньше по сравнению любым другим составом раствора (С = 2 + 2 – – 2 – 1 = 1). При изменении, например давления, температура кипения и состав азеотропа будут меняться вполне определенным образом.

Правило фаз также позволяет ответить на вопрос, можно ли сохранить в равновесии при фиксированном давлении кислорода механическую смесь твердых оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4, если изменяют температуру. В системе — два компонента и три фазы (см. выше). В соответствии с правилом фаз система имеет одну степень свободы (С = К + 2 – Ф = 2 + 2 – 3 = 1). Поэтому, чтобы система находилась в равновесии, каждому произвольному значению давления пара кислорода должна соответствовать вполне определенная температура. Следовательно, сохранить в равновесии при фиксированном давлении кислорода систему, состоящую из Fe_2O_3(тв.) и Fe_3O_4(тв.), если будет изменена температура, нельзя.

1.3.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

После того, как обсуждены основные понятия, используемые при описании фазовых равновесий, можно рассмотреть фазовые диаграммы одно- и двухкомпонентных систем с целью раскрыть смысл отдельных элементов диаграммы — линий, точек, поверхностей; определить области устойчивости фаз; выяснить, как изменяется число и состав фаз при изменении температуры и давления.

Фазовые диаграммы изображают в координатах P—T—x, где x — мольные доли компонентов. Такой выбор координат обусловлен переменными в уравнении состояния (1.37), а также тем, что давление и температура — реальные параметры, которые влияют на состояние равновесия и которые можно непосредственно изменять. В случае однокомпонентных систем $x = 1$ и фазовые диаграммы представляются в координатах P—T.

Фазовая диаграмма воды. В качестве примера однокомпонентной системы рассмотрим фазовую диаграмму воды. В области температур и давлений, где практически нет диссоциации воды на простые вещества и атомы, H_2O можно рассматривать как однокомпонентную систему. На рис. 1.16 представлена P—T-диаграмма воды.

В данной системе возможны три двухфазных и одно трехфазное равновесия.

Двухфазные равновесия:

1) $H_2O(ж.) \rightleftarrows H_2O(г.)$ — испарение (конденсация). Для этого равновесия зависимость давления насыщенного пара от температуры $P = f_1(T)$ можно определить экспериментально или рассчитать, например, по *уравнению Клаузиуса—Клапейрона*[1]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{T\Delta V_{ф.п}}. \qquad (1.40)$$

В координатах P—T это равновесие описывается уравнением (1.40) и графически изображается линией OA на рис. 1.16 — *критическая точка*, т.е. при таких значениях P и T различия в структуре и свойствах жидкости и пара исчезают (для воды $P_{крит}$ = 218 атм, $T_{крит}$ = 374 °С).

Для определения давления пара при постоянной температуре можно использовать уравнение изотермы химической реакции (1.32):

$$\Delta G_T = \Delta H^\circ_{исп} - T\Delta S^\circ_{исп} + RT\ln\frac{a_{H_2O}(г.)}{a_{H_2O}(ж.)} = 0$$

---

[1] Это уравнение выводят из уравнения состояния (3.2) при условии равновесия, т.е. при $dG = dG(ж.) - dG(г.) = 0$ и, следовательно, $dG(ж.) = dG(г.)$. Для однокомпонентной системы $dG(ж.) = -S(ж.)dT + V(ж.)dP$; $dG(г.) = -S(г.)dT + V(ж.)dP$ и, следовательно,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S(г.) - S(ж.)}{V(г.) - V(ж.)} = \frac{\Delta S_{исп}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}\Delta V}.$$

так как $\dfrac{a_{H_2O}(г.)}{a_{H_2O}(ж.)} = p_{H_2O}$

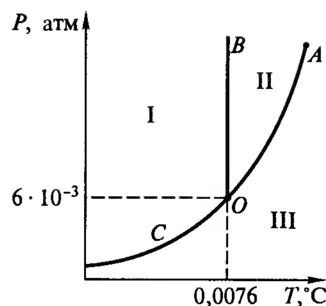


Рис. 1.16. P—T-фазовая диаграмма воды

$$p_{H_2O} = \exp\left\{-\frac{\Delta H^\circ_{исп} - T\Delta S^\circ_{исп}}{RT}\right\}.$$

Подставив в последнее уравнение значения $\Delta H^\circ_{исп}$ = = 44,2 кДж/моль, $\Delta S^\circ_{исп}$ = 118,8 Дж/(моль · К), получим, что давление насыщенного пара воды при T = 298 К равно $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ атм.

2) H_2O(тв.) ⇄ H_2O(г.) — сублимация (кристаллизация из пара). Для этого равновесия также можно рассчитать зависимость давления насыщенного пара от температуры $P = f_2(T)$ по уравнению (1.40). В координатах (P— T) эта зависимость графически представлена линией OC на рис. 1.16. Линия OC начинается при P = 0 и T = 0, а кончается в тройной точке O (см. ниже).

3) H_2O(тв.) ⇄ H_2O(ж.) — плавление (кристаллизация). Для этого равновесия зависимость температуры плавления от внешнего давления можно либо определить экспериментально, измеряя температуру плавления льда, находящегося под давлением поршня, либо рассчитать по уравнению Клаузиуса—Клапейрона. В координатах (P— T) эта зависимость представляется линией OB на рис. 1.16. В случае воды линия OB имеет отрицательный наклон, так как изменение объема при фазовом переходе $\Delta V_{ф.п} = V_ж - V_{тв} < 0$ (мольный объем льда больше мольного объема жидкой воды).

Любая двухфазная однокомпонентная система имеет одну степень свободы (С = К + 2 – Ф = 1 + 2 – 2 = 1), поэтому на диаграмме эти равновесия представлены *линиями*.

Трехфазное равновесие:

H_2O(тв.) = H_2O(ж.) ⇄ H_2O(г.) — в равновесии находятся все три фазы. На диаграмме (P— T) это равновесие представляется точкой O (см. рис. 1.16) пересечения трех линий двухфазных равновесий. Для воды координаты этой точки — условие равновесия трех фаз — T = 0,0076 °С и P_{H_2O} = 0,006 атм. Таким образом, любая однокомпонентная система в случае трехфазного равновесия не имеет степеней свободы (С = К + 2 – Ф = 1 + 2 – 3 = 0), и поэтому на диаграмме эти равновесия представлены точками. ***Координаты тройной точки — это фундаментальная характеристика вещества.***

Области I, II, III на диаграмме определяют условия существования однофазных систем: I — твердой фазы, II — жидкости, III — газовой фазы. Например, при температуре и давлении, соответствующих точке (1), в системе существует одна фаза — газовая (в данном случае, водяной пар).

Любая однофазная однокомпонентная система имеет две степени свободы (С = К + 2 – Ф = 1 + 2 – 1 = 2), и поэтому на диаграмме она представлена в виде *плоскости*.

В однокомпонентных системах могут существовать несколько твердых фаз, например, алмаз и графит, ромбическая и моноклинная сера, железо с кубической объемноцентрированной и гексагональной кристаллической решеткой.

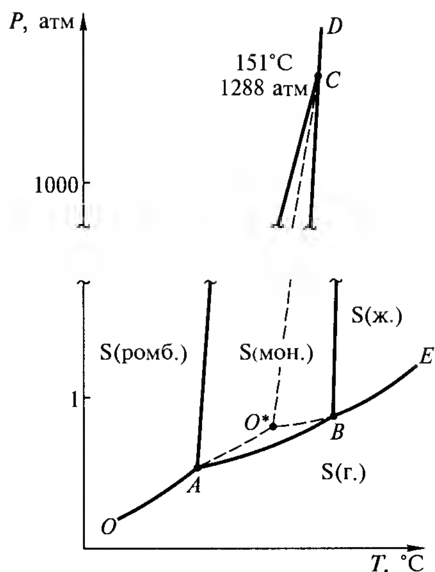


Рис. 1.17. P—T-фазовая диаграмма серы

Известно несколько модификаций льда, существующих при высоких давлениях ($P >$ > 2000 атм)[1]. Эти фазы отличаются друг от друга по строению (по типу кристаллической решетки) и, соответственно, по плотности и другим физическим и термодинамическим свойствам и называются *полиморфными модификациями.*

Фазовая диаграмма серы. На рис. 1.17 представлена фазовая диаграмма серы. На этой диаграмме имеется четыре однофазные области: S(ромб.), S(мон.), S(ж.) и S(г.), шесть линий двухфазных равновесий: S(ромб.) ⇄ S(мон.) (линия *AC*), S (мон.) ⇄ S(ж.) (линия *BC*), S(ромб.) ⇄ S(ж.) (линия *CD*), S(ромб.) ⇄ S(г.) (линия *OA*), S(мон.) ⇄ S(г.) (линия *AB*), S(ж.) ⇄ S(г.) (линия *BE*) и три точки, соответствующие условиям трехфазных равновесий: S(ромб.) ⇄ S(мон.) ⇄ S(г.) (точка *A*), S(мон.) ⇄ S(ж.) ⇄ S(г.) (точка *B*), S(ромб.) ⇄ S(мон.) ⇄ S(ж.) (точка *C*). Координаты тройной точки *C* очень отличаются по давлению от координат других тройных точек в этой системе ($T = 151$ °С, $P = 288$ атм), поэтому на рис. 1.17 изображен разрыв по оси *P*.

При давлении ниже атмосферного наклон линий двухфазных равновесий *AC* и *BC* практически вертикальный, немного положительный, так как плотность моноклинной серы меньше плотности ромбической и больше плотности жидкости (см. уравнение (1.40)).

Пунктиром на диаграмме обозначены линии метастабильных равновесий: S(ромб.) ⇄ S(г.) (линия *AO**), S(ромб.) ⇄ S(ж.) (линия *O*C*), S(ж.) ⇄ S(г.) (линия *O*D*). Такие равновесия могут осуществляться, например, при быстром охлаждении расплава, когда сразу образуется ромбическая сера, минуя моноклинную фазу. Область *CO*B* представляет область существования переохлажденной жидкости.

Пример 1.8. Определите координаты тройной точки для иода, если известна зависимость давления насыщенного пара над жидким иодом:

$\lg P$ (мм рт. ст.) $= -2432/T + 8{,}185$ и над твердым I_2: $\lg P$ (мм рт. ст.) $= -3327/T + 10{,}5$. Постройте фазовую диаграмму иода в интервале температур 300—500 K и давлений 60—780 мм рт. ст., считая, что в этой области температура плавления иода практически не зависит от давления.

Может ли существовать иод в виде жидкости при атмосферном давлении? Определите температуру кипения иода при $P = 760$ мм рт. ст.

Решение. В тройной точке давление пара над жидкостью и твердой фазой равны, поэтому: $-2432/T + 8{,}185 = -3327/T + 10{,}5$. Решив уравнение, определим температуру

[1] На рис. 1.16 приведена диаграмма воды при низких давлениях, где устойчива только одна модификация льда.

тройной точки: T = 386 K (113 °C) и, подставив это значение в одно из уравнений давления насыщенного пара, найдем, что в тройной точке P = 78,3 мм рт. ст.

При T = 298 K и P = 760 мм рт. ст. иод существует в виде твердой фазы (точка 1 на рис. 1.18), однако, так как давление в тройной точке ниже атмосферного, при атмосферном давлении иод может существовать и в виде жидкости (в области температур 368 — $T_{кип}$ на рис. 1.18). Температура кипения ($T_{кип}$) — это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Подставив в уравнение для насыщенного пара над жидкостью величину давления 760 мм рт. ст., получим для иода $T_{кип}$ = 459 K (186 °C).

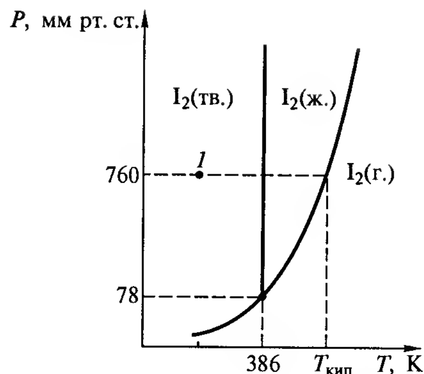


Рис 1.18. P—T-фазовая диаграмма иода

1.3.3. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

Фазовые диаграммы двухкомпонентных (бинарных) систем используются для определения характера взаимодействия компонентов, а также условий синтеза различных химических соединений.

В двухкомпонентных системах, кроме давления и температуры, для характеристики фаз необходимо знать еще и состав. Обычно для описания состава используют мольную долю компонента $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$. Для двухкомпонентных систем: $i = 2$, а $x_1 = 1 - x_2$. Таким образом, равновесия фаз в двухкомпонентных системах геометрически могут быть представлены в виде объемной P—T—x-диаграммы, где x — мольная доля одного из компонентов. Такие объемные P—T—x-диаграммы сложны, поэтому обычно пользуются их сечениями при постоянном давлении — $(T—x)_P$-диаграммами — и при постоянной температуре — $(P—x)_T$-диаграммами, а также проекциями на плоскости P—T, T—x и P—x.

В неспециальной литературе чаще всего используют $(T—x)_P$-диаграммы. Дальше мы будем рассматривать только их и называть просто T—x-диаграммами. По характеру взаимодействия двух компонентов друг с другом можно выделить три случая:

1) Компоненты A и B неограниченно растворяются один в другом, т. е. образуют неограниченные растворы. Так ведут себя почти все газы. Для жидкостей это справедливо далеко не всегда, еще реже это наблюдается для двух твердых веществ. Можно утверждать, что идеальные растворы образуются, когда нет предпочтения во взаимодействии атомов компонентов, т. е. $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$.

2) Компоненты образуют химическое соединение, когда взаимодействие A—B предпочтительней, т. е. $E_{AB} \gg E_{BB} \approx E_{AA}$.

3) Компоненты не взаимодействуют друг с другом и не образуют растворов. Такой случай возможен, если превалируют взаимодействия A—A и B—B, т. е. $E_{AA} \approx E_{BB} \gg E_{AB}$.

Системы с неограниченной растворимостью в твердой, жидкой и газовой фазе. Рассмотрим сначала T—x-диаграмму системы A—B, в которой во всех фазах образуются растворы (рис. 1.19). Примером такой системы может служить си-

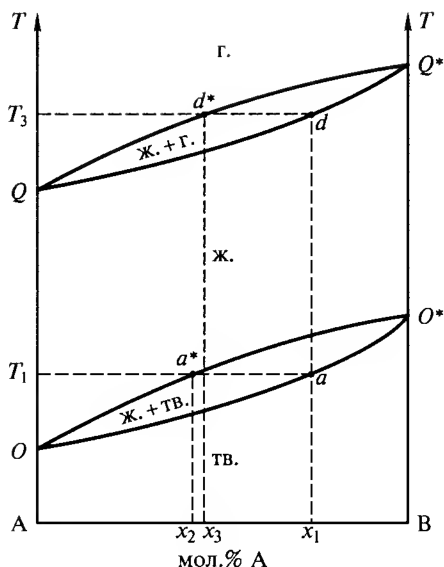


Рис. 1.19. T—x-диаграмма системы А—В с неограниченной растворимостью в твердой, жидкой и газовой фазах

стема Ag—Au или PbTe—SnTe. На вертикальных линиях, соответствующих чистым компонентам, находятся точки O и O^*, соответствующие температурам кипения А и В при давлении P[1]. Аналогично, точки Q и Q^* соответствуют температурам плавления чистых А и В. *В двухкомпонентных системах составы равновесных фаз неодинаковы.* На диаграмме это приводит к тому, что точки O и O^* соединены двумя линиями, образующими фигуру в виде лепестка, которая ограничивает область сосуществования двух фаз, в данном случае жидкой и газообразной. Линия $Q—d—Q^*$ соответствует составу равновесной жидкости, а линия $Q—d^*—Q^*$ — составу равновесного пара. Линию $Q—d—Q^*$ можно также рассматривать как зависимость температуры кипения от состава раствора. Например, жидкость, содержащая x_1 мол.% В, кипит при $T = T_3$ (точка d), при этом состав равновесного пара соответствует точке d^* (x_3 мол.% В). *При кипении пар всегда обогащен более легкокипящим компонентом.* То же самое можно сказать и о равновесии «твердая фаза ⇄ жидкость». Линия *ликвидуса* $O—a^*—O^*$ и линия *солидуса* $O—a—O^*$ определяют составы равновесных жидкой и твердой фаз в зависимости от температуры. Линию солидуса можно также рассматривать как зависимость температуры начала плавления от состава, а линию ликвидуса — как зависимость температуры начала кристаллизации от состава. Например, твердый сплав состава x_1 мол.% В начнет плавиться при $T = T_1$ (точка a), при этом состав равновесной жидкости соответствует x_2 мол.% В (точка a^*). Таким образом, на T—x-диаграмме представлены три однофазные области (т., ж., г.) и две двухфазные (т. + ж.) и (ж. + т.).

Такие диаграммы широко используются при определении условий очистки веществ (перегонка, зонная плавка).

Системы эвтектического типа с неограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной растворимостью в твердой фазе. На фазовой диаграмме можно выделить такую область, которая не содержит равновесий с участием пара (конденсированная система). Если давление выбрано таким образом, что минимальная температура кипения (в данном примере $T_{кип}$(А) — точка Q на рис. 1.19) выше максимальной температуры плавления (в данном примере $T_{пл}$(В) — точка O^*), то при температурах ниже минимальной температуры кипения система является конденсированной. В дальнейшем будут рассмотрены только T—x-диаграммы конденсированных систем.

Когда растворимость в твердой фазе мала (менее 0,5 мол.%), область, соответствующая этой фазе, вырождается в линию. Эвтектические системы с нео-

[1] P — давление, для которого построено данное сечение $(T—x)_P$, обычно равное 1 атм.

Простейшая объемная $P—T—x$-диаграмма. Такая диаграмма двухкомпонентной системы, в которой компоненты образуют неограниченные растворы в твердой, жидкой и газовой фазах, представлена на рис. 1.20. Эта диаграмма ограничена плоскостями $P—T$ при $x = 1$ и $x = 0$, на которых изображены $P—T$-диаграммы однокомпонентных систем (компонента $A(x = 1)$ и компонента $B(x = 0)$). При переходе от однокомпонентной системы к двухкомпонентной линии двухфазного равновесия «жидкость ⇄ газ» OD и O^*D^* превращаются в две поверхности OLO^*D^*lD и OVO^*D^*vD. Область внутри этих поверхностей соответствует двухфазному равновесию — сосуществованию жидкости и пара. Верхняя поверхность определяет составы равновесной жидкой фазы, а нижняя поверхность — составы равновесной газовой фазы.

То же самое можно сказать и о равновесиях «жидкость ⇄ твердая фаза» (поверхности $OLO^*E{}^*lE$ и $OSO^*E{}^*sE$) и «твердая фаза ⇄ газ» (поверхности OSO^*C^*sC и OVO^*C^*vC).

Трехфазное равновесие на объемной $P—T—x$-диаграмме двухкомпонентной системы представляется в виде трех линий, соответствующих составам равновесных фаз: твердой (OSO^*), жидкой (OLO^*) и газовой (OVO^*).

На рис. 1.20 представлено $(T—x)_P$-сечение $P—T—x$-диаграммы этой же системы $A—B$ при давлении большем, чем давления в тройных точках однокомпонентных систем O^* и O ($P = P_1 = \text{const}$ и $P_1 > P_O > P_{O^*}$).

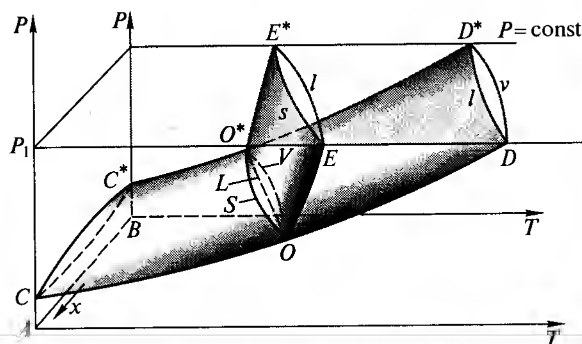


Рис. 1.20. Схема $P—T—x$-диаграммы системы $A—B$ с неограниченной растворимостью в твердой, жидкой и газовой фазах

граниченной растворимостью в жидкой фазе и практически не образующие твердых растворов характерны для компонентов, существенно различающихся по структуре, например, $NaCl—CaCl_2$, $LiCl—KCl$. На рис. 1.21 представлена $T—x$-диаграмма системы $LiCl—KCl$.

В двухкомпонентной системе данного типа можно наблюдать три двухфазных равновесия (А(тв.) + ж., В(тв.) + ж. и А(тв.) + В(тв.)) и одно трехфазное (А(тв.) + В(тв.) + ж.).

При добавлении $LiCl$ к KCl (и наоборот) температура плавления смеси понижается (следствие закона Рауля, см. подразд. 1.5.2). Зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава представлена на диаграмме линией ликвидуса $a—E—b$). При охлаждении расплава ниже температуры ликвидуса из расплава кристаллизуется чистый компонент $LiCl$ (область расплавов, ограниченная линиями $a—E$ и $c—E$) или чистый компонент KCl (область расплавов, ограниченная линиями $b—E$ и $d—E$). В этих областях система двухфазна. Так, если охладить расплав состава x_1 (1) до температуры T_1, то он станет насыщенным относительно компонента $LiCl$ и при $T < T_1$ в равновесии будут нахо-

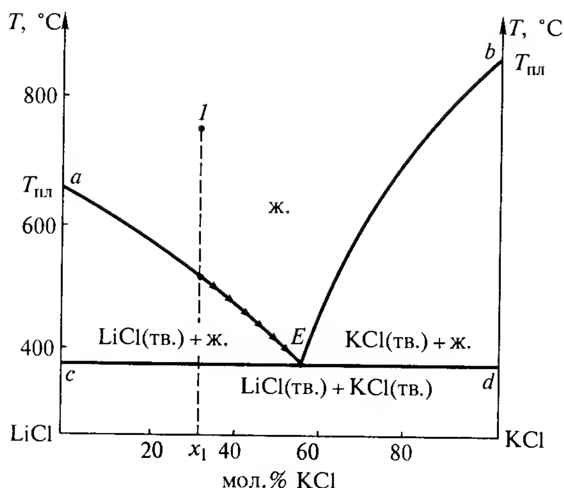


Рис. 1.21. *T—x*-диаграмма системы LiCl—KCl

диться кристаллы LiCl и расплав, состав которого определяется линией ликвидуса *a—E*. Таким образом, линию ликвидуса можно определить как температурную зависимость растворимости твердого LiCl в расплаве (зависимость концентрации насыщенного раствора). По достижении точки *E* состав охлаждаемого расплава становится насыщенным не только по отношению к твердому LiCl, но и к твердому KCl, который начинает кристаллизоваться. При этом в равновесии оказываются три фазы: расплав, LiCl(тв.), KCl(тв.). Точка *E* называется *эвтектической*, а температура, соответствующая этой точке, — *температурой эвтектики* ($T_э$)[1]. При достижении $T_э$ из расплава любого состава происходит кристаллизация второго компонента, и ниже этой температуры (на диаграмме это изображается горизонтальной прямой) в системе сосуществуют две твердые фазы: LiCl(тв.) и KCl(тв.).

Структура эвтектического и неэвтектического сплава. Чем отличаются образцы, полученные при кристаллизации эвтектического расплава *E* и расплава произвольного состава, например x_1? По фазовому составу эти образцы одинаковы, оба состоят из двух фаз: A(тв.) и B(тв.). Их различие определяется не кристаллической структурой, а характером распределения фаз в объеме образца. Его обычно наблюдают, используя микроструктурные методы исследования. При кристаллизации расплава *E* образуется двухфазная смесь, состоящая из очень мелких кристалликов A и B (рис. 1.22, *а*). При кристаллизации расплава состава x_1 крупные кристаллы A, выделившиеся до затвердевания эвтектики, вкраплены в тонкую механическую смесь A + B (рис. 1.22, *б*).

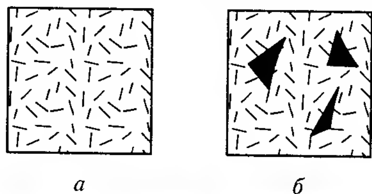


Рис. 1.22. Структура эвтектического (*а*) и неэвтектического (*б*) сплава

Наиболее распространен случай, когда в твердой фазе компоненты ограниченно растворимы друг в друге. При образовании твердых растворов вид *T—x*-диаграммы изменится: они будут содержать элементы диаграмм (см. рис. 1.19 и 1.21). Рассмотрим *T—x*-диаграмму системы Pb—Sn (рис. 1.23).

[1] В системах «соль—вода» эвтектическую точку называют *криогидратной*.

В этой системе образуются твердые растворы как на основе свинца, так и на основе олова. При добавлении небольшого количества олова в свинец новая твердая фаза не появляется, кристаллическая решетка остается та же, что и у чистого свинца, однако объем решетки несколько изменяется за счет замещения некоторых атомов свинца на атомы олова. Линия T_1—a—b на рис. 1.23 ограничивает область твердых растворов на основе свинца (α) и определяет предельную концентрацию олова в твердом растворе α при различных температурах. Так, предельная растворимость олова в свинце (20 ат.% Sn) наблюдается при T = 183 °C (температура эвтектики). Линия T_2—c—d ограничивает область твердых растворов на основе олова (β).

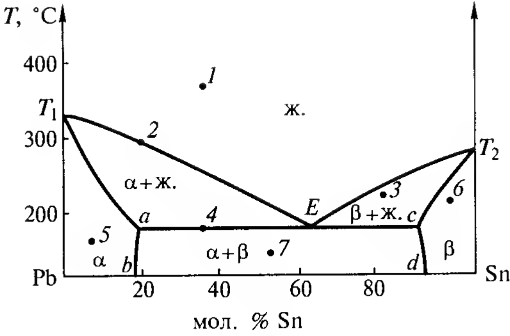


Рис. 1.23. T—x-диаграмма системы Pb—Sn

Как уже отмечалось в подразд. 3.1, для определения условий синтеза важно знать, сколько степеней свободы имеет система. Для подсчета числа степеней свободы и, следовательно, числа независимых переменных в системе можно применить правило фаз (уравнение (1.38)). Посмотрим, сколько степеней свободы имеет система Pb—Sn при разных составах и температурах (в разных точках на диаграмме). Очевидно, что К = 2 (компоненты Pb и Sn). Так как система рассматривается при P = const, а это условие является дополнительным ограничением на число степеней свободы, то правило фаз выражается уравнением: С = 2 + 2 – Ф – 1 = 3 – Ф. Результаты подсчета числа степеней свободы в различных областях двухкомпонентной системы приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Число степеней свободы в двухкомпонентной системе при P = const

Число степеней свободы (С)	Область на диаграмме	Число фаз (Ф)	Состав равновесных фаз
2	а) при температуре выше линии ликвидуса (*1*)* б) в области составов от чистых компонентов до границ твердых растворов (*5* и *6*)*	1 1	Жидкость (расплав или, что то же, раствор) Твердый раствор (α или β)
1	а) на линии ликвидуса и в областях ниже ликвидуса до линии эвтектики (*2* и *3*)* б) ниже эвтектической линии (*7*)	2 2	Расплав и твердое вещество (твердые растворы α или β) Твердые фазы α и β
0	а) на линии эвтектики (*4*)* б) в точках плавления чистых веществ (T_1 и T_2)	32	Расплав (состава E) и две твердые фазы α и β Твердый и жидкий свинец (или олово), здесь К = 1

* Указаны точки на рис. 1.23.

В тех областях, где система имеет две степени свободы, можно произвольно изменять температуру и концентрацию раствора (расплава), и при этом она останется однофазной. Если система моновариантная (С = 1), при произвольном изменении температуры концентрация насыщенного раствора (равновесие «твердая фаза ⇄ раствор») изменяется строго определенным образом, соответствующим линии ликвидуса, а концентрация твердого раствора — линии предельного состава (*ab* и *cd*).

Состав и температура эвтектики, как и температуры плавления компонентов, являются важными характеристиками системы.

Существует огромное число бинарных систем, компоненты которых при взаимодействии образуют соединения. В этом случае на диаграмме появляется область существования химического соединения. Если растворимость компонентов в образовавшемся соединении мала, область вырождается в вертикальную линию.

Системы с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно или инконгруэнтно. При построении фазовых диаграмм, компоненты которых образуют химические соединения, важно установить характер плавления данного соединения. Говорят, что соединение плавится *конгруэнтно*, если состав расплава в точке плавления совпадает с составом твердой фазы. Пример такой системы представлен на рис. 1.24. Компоненты $ZrCl_4$ и KCl химически взаимодействуют друг с другом и образуют новую фазу K_2ZrCl_6. Соединение K_2ZrCl_6, содержащее 66,7 мол.% KCl, плавится конгруэнтно при температуре 800 °C.

В этом случае диаграмму можно мысленно разделить на две диаграммы с простыми эвтектиками (см. рис. 1.21), а именно $ZrCl_4$—K_2ZrCl_6 и K_2ZrCl_6—KCl. Следовательно, в системе $ZrCl_4$—KCl существуют две эвтектики E_1 и E_2. Некоторые отличия касаются лишь равновесий с участием соединения. В точке *A*, отвечающей температуре плавления K_2ZrCl_6, число степеней свободы равно нулю, так как накладывается дополнительное условие: x(ж.) = x(тв.). Фаза K_2ZrCl_6 находится в равновесии с расплавом в областях I и II, где составы равновесных расплавов определяются линиями ликвидуса E_1—A (область I) и E_2—A (область II).

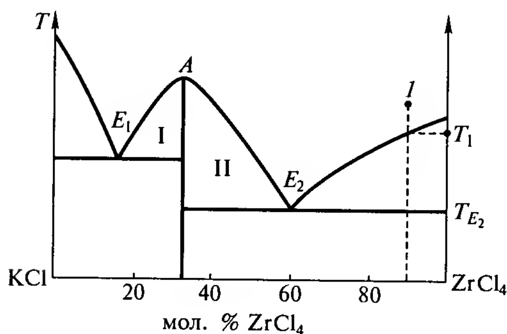


Рис. 1.24. *T*—*x*-диаграмма системы $ZrCl_4$—KCl:

1 — расплав состава 10 мол.% KCl

В случае, если при нагревании соединение разлагается с образованием другой твердой фазы и расплава, говорят, что оно плавится *инконгруэнтно* (с разложением). Обычно такие соединения образуются в системах «соль—вода». На рис. 1.26 представлен фрагмент диаграммы системы NaCl—H_2O.

В кристаллогидрате содержится 33,3 мол. % NaCl, что соответствует формуле NaCl · $2H_2O$ (33,3 мол. % NaCl и 66,7 мол. % H_2O, $n(H_2O) : n(NaCl) = 2 : 1$). При нагревании NaCl · $2H_2O$ до температуры 0 °C кристаллогидрат разлагается на безводную твердую соль NaCl и расплав (насыщенный раствор

Область гомогенности. В химическом соединении может растворяться некоторое дополнительное количество того или иного компонента (так же как при образовании твердых растворов). Например, сульфид свинца может содержать в избытке как свинец, так и серу, что выражается формулами $Pb_{1+\delta}S$ и $PbS_{1+\delta}$. Соответственно, область температур и составов, в которой существует данное химическое соединение, называют областью гомогенности. На рис. 1.25 схематически представлена T—x-диаграмма системы с соединением, имеющим область гомогенности. Состав соединения, соответствующий закону кратных отношений, например, PbS, NaCl, Fe_2O_3, $CaTiO_3$, называют *стехиометрическим составом*. Бывает, что стехиометрический состав не попадает в область гомогенности, например, фаза, которую принято считать оксидом железа(II), всегда имеет дефицит железа $Fe_{1-x}O$ (см. также гл. 4, разд. 5). Исторически соединения, подчиняющиеся закону кратных отношений, называют *дальтонидами*, а соединения, обладающие заметной областью гомогенности, — *бертоллидами*.

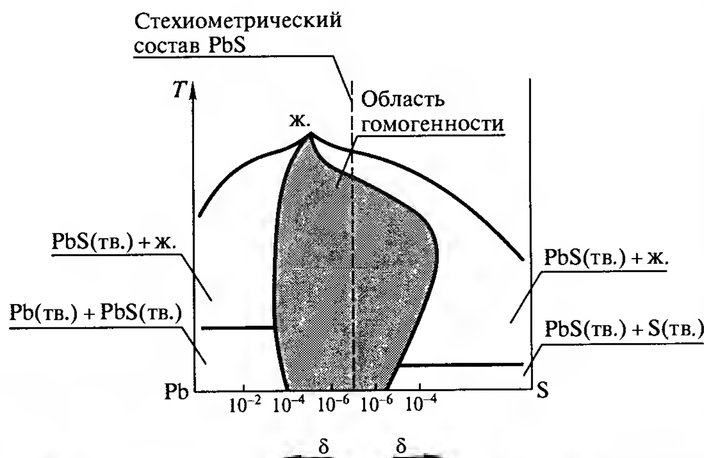


Рис. 1.25. Схема T—x-диаграммы системы с соединением, имеющим область гомогенности

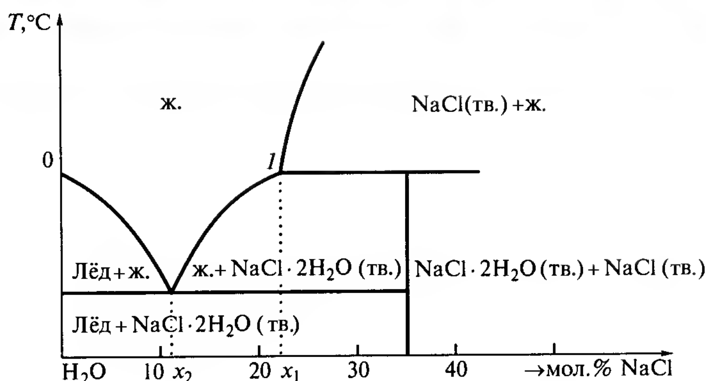
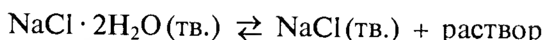


Рис. 1.26. Фрагмент T—x-диаграммы системы H_2O—NaCl

хлорида натрия), содержащий 22 мол. % NaCl (точка *1*), т.е. происходит реакция



$$NaCl \cdot 2H_2O\,(тв.) \rightleftarrows NaCl\,(тв.) + раствор$$

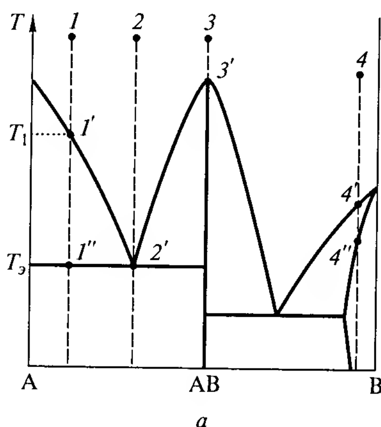
При этом состав образовавшейся жидкой фазы не равен составу исходной твердой фазы (x(ж.) $\neq$ x(тв.). Такой процесс называется инконгруэнтным или перитектическим плавлением, а соответствующая температура — ***перитектической***.

Выше температуры инконгруэнтного плавления в системе существует только одна твердая фаза — NaCl.

При охлаждении любого раствора, состав которого отвечает условию $x > 22$ мол.% NaCl, например, 40 мол. % NaCl при температуре перитектики (0 °С), происходит реакция образования кристаллогидрата. При этой температуре в равновесии находятся три фазы: раствор, безводная соль и кристаллогидрат, а, следовательно, в системе число степеней свободы равно нулю. Ниже перитектической температуры диаграмма имеет вид обычной диаграммы с эвтектикой.

Термический анализ. Возникает вопрос, как экспериментально построить фазовую диаграмму. Основными методами исследования являются термический (определение температур ликвидуса и температуры эвтектики) и рентгенофазовый анализ (границы существования твердых фаз). Термический анализ в самом общем виде заключается в определении зависимости температуры образца от времени при охлаждении расплава (или при нагревании твердого образца). Например, на рис. 1.27, *а* представлена схема T—x-диаграммы системы А—В с соединением АВ и ограниченной растворимостью А в В. На рис. 1.27, *б* изображены графики зависимости температуры системы от времени при охлаждении расплавов состава x_1 (точка *1*), x_2 (точка *2*), x_3 (точка *3*) и x_4 (точка *4*). Иногда такие графики называют ***кривыми охлаждения***.

На кривой *1* при $T = T_1$ (температура ликвидуса) наблюдается излом, который обусловлен тем, что отводимая от системы теплота частично компенсируется теплотой кристаллизации вещества А. При достижении темпера-



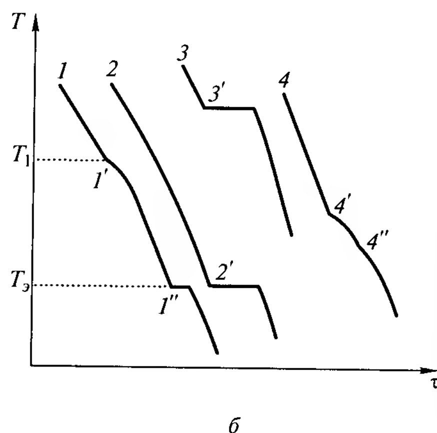
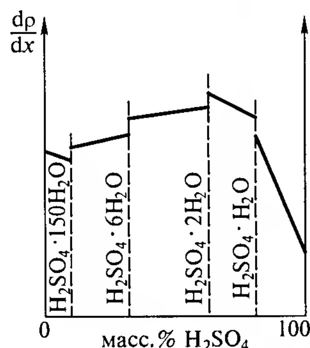


Рис. 1.27. Схема T—x-диаграммы системы А—В (*а*) и кривые охлаждения (*б*)

Рис. 1.28. Зависимость дифференциала плотности от состава для системы $H_2O—H_2SO_4$ (по Д. И. Менделееву)



Физико-химический анализ. Термический и рентгенофазовый анализ являются основными методами физико-химического анализа. Кроме них для построения фазовых диаграмм используют методы микроструктурного анализа и исследование различных свойств, чувствительных к изменению состава: твердости, электропроводности, плотности, показателя преломления и т.д. Построение диаграмм «состав — свойство» позволяет выяснить области существования различных фаз, так как при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, какое-либо свойство фазы изменяется непрерывно (принцип непрерывности). Например, Д. И. Менделеев впервые определил составы гидратов серной кислоты, изучая зависимость плотности раствора от состава (рис. 1.28). Гидраты с одной, двумя и шестью молекулами воды впоследствии были выделены в твердом виде.

Исключительная роль в развитии физико-химического анализа принадлежит **Н. С. Курнакову (1860—1941)**. Им были открыты интерметаллические соединения в системе Au—Cu, устойчивые только при температуре намного ниже температуры эвтектики. Эти соединения называют фазами Курнакова. В 1937—1941 гг. Н.С. Курнаков являлся заведующим кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ и одновременно возглавлял Институт общей и неорганической химии РАН, который теперь носит его имя. Российская Академия наук каждые пять лет присуждает Золотую медаль и премию им. Н.С. Курнакова за научные достижения в изучении фазовых диаграмм и развитии физико-химического анализа.

туры эвтектики ($T_э$) на кривой охлаждения наблюдается плато, которое сохраняется до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется. Плато на кривых охлаждения появляется всегда, когда система нонвариантна (С = 0). После того, как весь расплав закристаллизуется, процесс охлаждения продолжится. В табл. 1.11 представлены особенности кривых охлаждения, изображенных на рис. 1.27, *б*.

Рассмотрим теперь, как можно использовать фазовые диаграммы для решения конкретных задач.

Таблица 1.11

Описание кривых охлаждения (к рис. 1.27)

№ образца	Точки на диаграмме	Процессы, происходящие при этих температурах	Изменения на кривых охлаждения	Определяемые температуры
1	1′ 1″	Начало кристаллизации Кристаллизация эвтектики (С = 0)	Излом Плато	Ликвидус Эвтектика
2	2′	Кристаллизация эвтектики (С = 0)	Плато	Эвтектика
3	3′	Кристаллизация соединения АВ (С = 0)	Плато	Плавление соединения АВ
4	4′ 4″	Начало кристаллизации твердого раствора Полное затвердевание раствора	Излом Излом	Ликвидус Солидус

Определение характера взаимодействия компонентов. Фазовые диаграммы позволяют установить количество и состав образующихся в системе соединений, их устойчивость, возможность образования твердых растворов. Например, на основании фазовых диаграмм систем BeF_2—NaF и $BeCl_2$—NaCl (рис. 1.29, *а*) можно сделать вывод об относительной устойчивости фторидных и хлоридных комплексов бериллия. Фториды натрия и бериллия образуют два соединения — $NaBeF_3$ и Na_2BeF_4, которые достаточно устойчивы — плавятся конгруэнтно при температуре > 400 °С. В системе же $BeCl_2$—NaCl существует только одно соединение Na_2BeCl_4, плавящееся инконгруэнтно при $T = 300$ °С. Таким образом, фазовые диаграммы подтверждают тот факт, что фторидные комплексы бериллия более устойчивы, чем хлоридные.

На основании фрагментов[1] фазовых диаграмм систем Ge—Se, Sn—Se и Pb—Se, представленных на рис. 1.29, *б*, можно судить об изменении устойчивости соединений в различных степенях окисления в подгруппе Ge—Sn—Pb. В системе Ge—Se существует два соединения GeSe и $GeSe_2$, причем моноселенид менее устойчив, чем диселенид, так как плавится с разложением при более низкой температуре. В системе Sn—Se оба соединения устойчивы — плавятся при $T > 800$ °С, а в системе Pb—Se существует только одно соединение — PbSe. Это подтверждает увеличение устойчивости соединений со степенью окисления +2 в 14-й группе Периодической системы.

Определение условий получения и выделения химических соединений. T—x-диаграмма NaCl—H_2O (см. рис. 1.26) позволяет определить условия получения кристаллогидрата $NaCl \cdot 2H_2O$. Кристаллогидрат разлагается при температуре выше 0 °С, следовательно, это соединение следует синтезировать при более низкой температуре.

С другой стороны, $NaCl \cdot 2H_2O$ кристаллизуется из растворов состава $x_2 < x < x_1$. x_1 и x_2 (эвтектика) — это граничные составы раствора (ликвидус), который находится в равновесии с кристаллогидратом. Наибольший выход продук-

[1] Пунктирные линии и обрывы линий на диаграммах означают недостаточно изученные и неисследованные области.

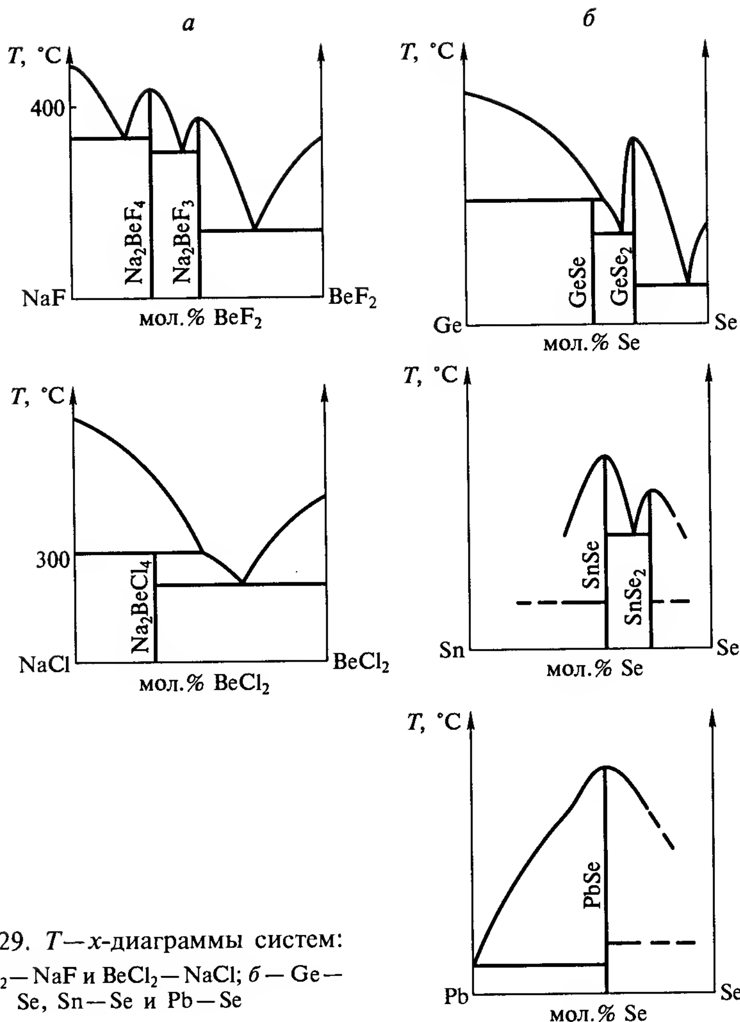


Рис. 1.29. T—x-диаграммы систем:
а — BeF_2—NaF и $BeCl_2$—NaCl; *б* — Ge—Se, Sn—Se и Pb—Se

та возможен, если охлаждать раствор состава x_1, а охлаждение вести до температуры не ниже эвтектической, так как иначе получится смесь кристаллов $NaCl \cdot 2H_2O$ и льда.

Определение условий очистки веществ. Используя фазовую диаграмму системы HNO_3—H_2O (рис. 1.30), можно определить возможность получения 100%-й HNO_3 из 40%-го водного раствора путем перегонки. Азотная кислота и вода образуют непрерывный ряд жидких растворов. В системе имеется азеотроп (состав жидкости равен составу пара), который при $P = 1$ атм содержит 68,4 масс. % HNO_3 и кипит при $T = 120{,}5$ °С (точка *d*). При нагревании 40%-й раствор азотной кислоты кипит при температуре T_1 (точка *b*), при этом пар обогащается водой (точка *c*). Поэтому при перегонке состав жидкости в перегонной колбе будет обогащаться кислотой (состав жидкости изменяется вдоль линии *bd*). Следовательно, и состав пара (отгоняемая жидкость) тоже будет изменятся в соответствии с линией *cd*. При достижении состава, отвечающего концентрации азеотропа (точка *d*) жидкость перегоняется без изменения состава. Таким

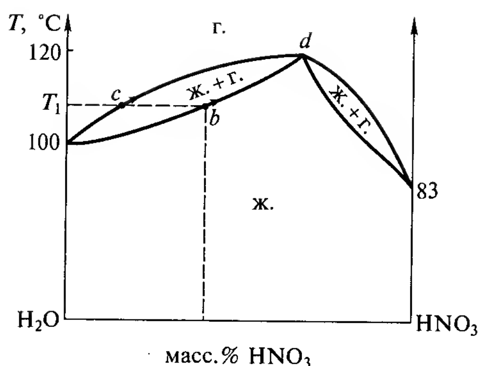


Рис. 1.30. T—x-диаграмма системы H_2O—HNO_3

образом, перегонкой 40%-го раствора нельзя получить чистую (100%-ю) азотную кислоту.

Пример 1.9. (а) Определите, какое из веществ ($ZrCl_4$ или K_2ZrCl_6) будет кристаллизоваться при охлаждении расплава, содержащего 10 мол. % KCl. (б) Определите область составов раствора, из которого при охлаждении кристаллизуется только KCl, и температуры, при которых это происходит.

Решение. (а) При охлаждении из расплава, состав которого представлен фигуративной точкой (*1*) на рис. 1.24, при температуре T_1 начинает кристаллизоваться чистый $ZrCl_4$. При температуре $T < T_{E_2}$ образуется смесь $ZrCl_4$(тв.) + K_2ZrCl_6(тв.). (б) Хлорид калия будет кристаллизоваться из расплавов состава 100—95 мол. % KCl (состав E_1) при охлаждении их ниже температуры ликвидуса и до температуры эвтектики.

Контрольные вопросы

1.23. Определите число фаз, независимых компонентов и степеней свободы в системах, состоящих из:

а) насыщенного раствора Na_2SO_4, кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и водяного пара;

б) насыщенного раствора KNO_3, льда, твердой соли и насыщенного водяного пара;

в) раствора HCl азеотропного состава и пара;

г) твердого $CaCO_3$ и равновесных продуктов его термического разложения.

1.24. Изобразите схематически P—T-фазовую диаграмму воды. Поставьте на ней фигуративную точку, соответствующую давлению 1 атм и температуре 120 °С. Каков фазовый состав такой системы? Как будет изменяться давление в такой системе при V = const, а также число фаз и степеней свободы при понижении температуры? Изобразите кривую изменения давления на P—T-диаграмме.

1.25. Определите температуру кипения воды в автоклаве при давлении 2 атм. Необходимые термодинамические величины приведены в табл. 1.1 и 1.2.

1.26. Используя представленные ниже данные, изобразите схематически в координатах «температура—состав» фазовую диаграмму H_2SO_4—H_2O.

Состав, мол. % H_2O	T, °С	*Тип фазового перехода*
100	100	Кипение H_2O
10	339	Кипение азеотропа
0	280	Кипение H_2SO_4

а) Для каждой области диаграммы укажите фазовый состав и рассчитайте число степеней свободы.

б) Напишите химическое уравнение, описывающее фазовое равновесие в точке азеотропа, и укажите число степеней свободы в этой точке.

в) Каков состав отгоняемой жидкости при начале перегонки раствора, содержащего 50 % H_2SO_4?

1.27. Используя представленные ниже данные, изобразите схематически фазовую диаграмму NH_4HF_2—H_2O в координатах «температура—состав».

а) Для всех областей диаграммы укажите их фазовый состав.

б) Объясните, что выражает линия, соединяющая точки плавления льда и эвтектики.

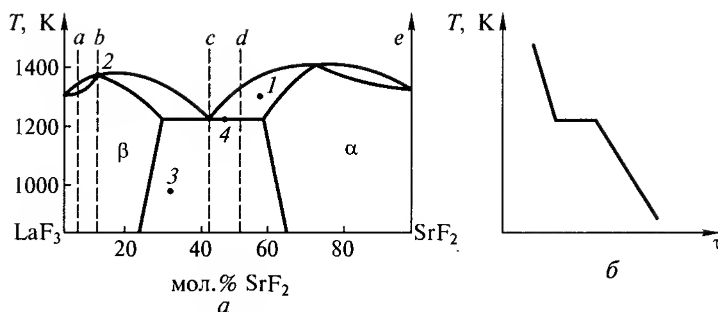


Рис. 1.31. T—x-диаграмма системы LaF_3—SrF_2 (*а*) и кривая охлаждения (*б*) (к задаче 1.29)

в) Нарисуйте кривую охлаждения раствора, содержащего 33 мол.% NH_4HF_2, в координатах «температура—время» и объясните, как изменяется число степеней свободы при охлаждении.

г) Рассчитайте, сколько граммов кристаллического NH_4HF_2 можно получить при охлаждении 256 г этого (33 мол. % NH_4HF_2) раствора до 0 °С.

T, °С	*Состав раствора, мол. %* NH_4HF_2	*Состав равновесной твердой фазы*
0	0	H_2O
–9	4,9	H_2O
–15	8,5	$H_2O + NH_4HF_2$
0	11	NH_4HF_2
60	33	NH_4HF_2
100	65	NH_4HF_2
126	100	NH_4HF_2

1.28. Если растопить часть твердой фазы, образовавшейся при охлаждении до –15 °С 5 мол. % раствора NaCl, то получается раствор, состав которого отличается от исходного. Объясните этот факт, используя диаграмму, приведенную на рис. 1.26.

1.29. На рис. 1.31 представлена диаграмма системы LaF_3—SrF_2 и кривая охлаждения.

а) укажите, каким из указанных на диаграмме составов (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) соответствует этот тип кривой охлаждения;

б) для точек *3*, *4* продолжите заполнение таблицы:

Номер точки	Число фаз	Название фаз	Число степеней свободы	Уравнение, описывающее раковесие фаз
1	2	ж. + α(тв.)	1	—
2	2	ж. + β(тв.)	0	β(тв.) = ж.
3				
4				

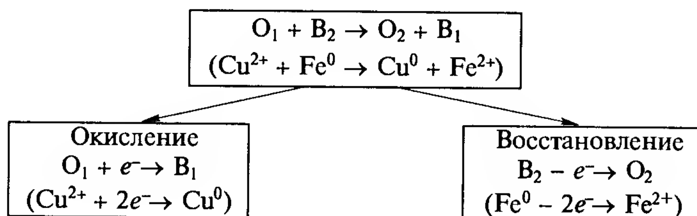
1.4. РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Окислительно-восстановительные реакции, т. е. реакции, в которых происходит изменение степеней окисления, можно условно разделить на две группы: протекающие в отсутствие растворителя и протекающие в растворе, чаще

всего в водном. Конечно, независимо от такого деления все реакции подчиняются общим законам термодинамики, описанным в разд. 1 и 2. Однако реакции в растворах обладают некоторой спецификой, побуждающей рассмотреть их более подробно.

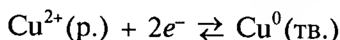
1.4.1. Основные понятия. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал

В окислительно-восстановительном процессе всегда участвуют две (сопряженные) пары, каждая из которых включает окислитель и восстановитель:



В первой паре Cu^{2+} является окислителем, а Cu^0 — восстановителем, во второй окислитель — Fe^{2+}, а восстановитель — Fe^0. Хотя нельзя провести окисление без восстановления, и наоборот, эти два процесса возможно разнести в пространстве.

Что получится, если в раствор соли металла (например, меди) поместить пластинку из того же металла? В этом случае устанавливается равновесие:



$$Cu^{2+}(р.) + 2e^- \rightleftarrows Cu^0(тв.)$$

Процессу образования ионов способствует увеличение энтропии (энтропия ионов в растворе гораздо больше, чем энтропия металла) и образование гидратов, а препятствуют процессы ионизации (энергия ионизации достаточно высока) и разрушения кристаллической решетки. В состоянии равновесия на пластинке локализуется положительный заряд, который компенсируется противоионами, находящимися в растворе. Так возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторым скачком потенциала $\Delta\varphi_1$, который зависит от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Величину $\Delta\varphi_1$ нельзя ни измерить, ни рассчитать.

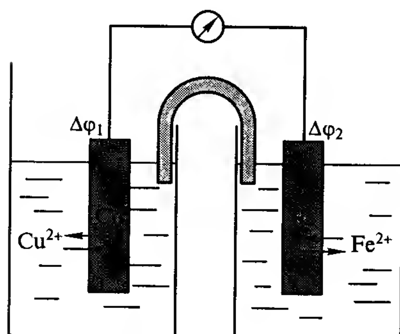
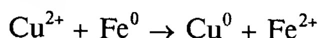


Рис. 1.32. Схема гальванического элемента на основе пары металлов медь—железо

Однако, если такой *полуэлемент* соединить проводником с другим полуэлементом (например, $Fe^{2+}(р.) + 2e^- \rightleftarrows Fe^0(тв.)$, $\Delta\varphi_2$), то между ними будет протекать электрический ток, обусловленный разностью потенциалов (рис. 1.32). Электродвижущая сила (E) процесса, например, реакции:

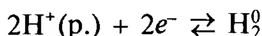


$$Cu^{2+} + Fe^0 \rightarrow Cu^0 + Fe^{2+}$$

будет равна с высокой степенью приближения разности потенциалов полуэлементов:

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2. \tag{1.41}$$

Вот эту величину — электродвижущую силу — измерить можно! Поэтому для характеристики полуэлементов (окислительно-восстановительных пар) используют величину ЭДС между данным полуэлементом и так называемым электродом сравнения. За электрод сравнения принят *стандартный водородный электрод*



$$2H^+(р.) + 2e^- \rightleftarrows H_2^0$$

Условно принято считать, что $\Delta\varphi_0 = 0$ при давлении водорода, равном 1 атм, и активности H^+, равной 1 ($a \approx C = 1$ моль/л) (рис. 1.33).

ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и изучаемого электрода, называют *электродным потенциалом* последнего. Если активности (концентрации) ионов равны единице, то этот потенциал называют *стандартным* (E°). Так, для окислительно-восстановительной пары Cu^{2+}/Cu^0, при $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л:

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_0 = E^\circ\ (Cu^{2+}/Cu^0). \tag{1.42}$$

Уравнение (1.41) для окислительно-восстановительного процесса в целом можно записать так:

$$E_r^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/Cu^0) - E^\circ(Fe^{2+}/Fe^0) \tag{1.43}$$

или в более общем виде:

$$E_r = E_{ок} - E_{вос}, \tag{1.44}$$

где $E_{ок}$ — электродный потенциал пары, выступающей в качестве окислителя; $E_{вос}$ — электродный потенциал пары, выступающей как восстановитель.

ЭДС гальванического элемента и энергия Гиббса данного процесса связаны уравнением:

$$\Delta G = -nFE, \tag{1.45}$$

где n — число электронов, участвующих в процессе; F — число Фарадея, равное 96 500 Кл. Следовательно, ***окислительно-восстановительный процесс термодинамически возможен***, *если* $E > 0$.

Итак, для определения возможности протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо знать стандартный электродный потенциал (E°). Следует помнить, что:

- ***величина*** E° ***относится к процессу восстановления*** (т.е. $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^0)$ соответствует реакции $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$);
- ***значения*** E° ***приводятся в расчете на один электрон*** ($1e^-$);

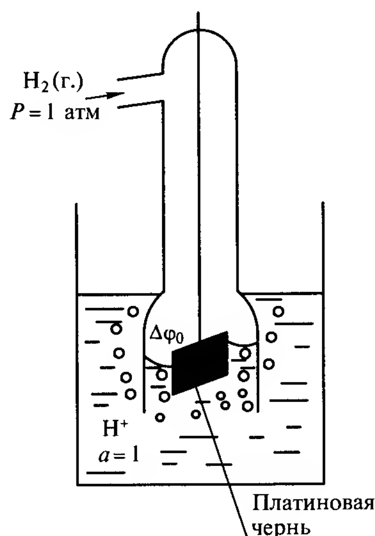


Рис. 1.33. Схема стандартного водородного электрода

• *стандартный водородный потенциал равен нулю* $E°(H^+/H_2^0) = 0$ В,

• *величина электродного потенциала зависит от температуры и активности компонентов* $E = f(T, a_i)$, где $a_i \cong c_i, p_i$.

Хлоросеребряный электрод. Часто в качестве электрода сравнения пользуются не водородным электродом, который достаточно громоздкий, а хлоросеребряным или каломельным электродом. В этих электродах плохо растворимый хлорид ($AgCl$, Hg_2Cl_2) находится в контакте с насыщенным раствором KCl. Основное достоинство таких электродов — стабильность во времени. В случае хлоросеребряного электрода концентрация ионов Ag^+ определяется величиной ПР:

$$[Ag^+] = ПР_{AgCl}/[Cl^-].$$

При фиксированной концентрации ионов Cl^- (насыщенный раствор) эта величина постоянна. Потенциал хлоросеребряного электрода равен +0,23 В.

Пример 1.10. Возможно ли в стандартных условиях получить хлор, окисляя хлороводородную кислоту: а) оксидом марганца(IV); б) перманганатом калия? (сравните с примером 1.4).

Решение. Рассчитаем $\Delta_r G°$ реакции, используя табличные значения $E°$ (MnO_2/Mn^{2+}), $E°$ (MnO_4^-/Mn^{2+}) и $E°$ (Cl_2/Cl^-).

а) Для реакции $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

$E_r° = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}23\text{ В} - 1{,}36\text{ В} = -0{,}13$ В,

$\Delta G° = -nFE_r° = -2 \cdot 96\,500 \cdot (-0{,}13) = 25\,090$ Дж;

б) Для реакции $2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O + 2KCl$

$E_r° = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}51\text{ В} - 1{,}36\text{ В} = 0{,}15$ В,

$\Delta G° = -nFE_r° = -10 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}15 = -144\,750$ Дж.

Таким образом, в стандартных условиях окисление HCl оксидом марганца(IV) термодинамически невозможно, а с перманганатом калия реакция идет самопроизвольно.

1.4.2. Формы представления стандартных электродных потенциалов. Диаграммы Латимера. Диаграммы Фроста

Существует несколько форм представления стандартных электродных потенциалов: таблицы, диаграммы (ряды) Латимера и диаграммы окислительно-восстановительных состояний (диаграммы Фроста).

Таблицы. В таблицах приведены стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар, в зависимости от формы записи они относятся к значению pH = 0 (кислая среда) или pH = 14 (щелочная среда)[1]. Например,

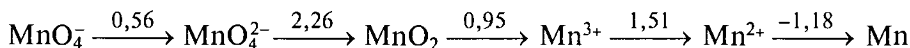
для pH = 0	$HClO + H^+ + 2e^- \to Cl^- + H_2O$	$E°(HClO/Cl^-) = 1{,}50$ В
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \to MnO_2 + 2H_2O$	$E°(MnO_4^-/MnO_2) = 1{,}69$ В
для pH = 14	$ClO^- + H_2O + 2e^- \to Cl^- + 2OH^-$	$E°(ClO^-/Cl^-) = 0{,}88$ В
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \to MnO_2 + 4OH^-$	$E°(MnO_4^-/MnO_2) = 0{,}60$ В

[1] Зависимость $E°$ от концентрации H^+ в растворе будет рассмотрена в подразд. 4.3.

Такая форма представления значений стандартных электродных потенциалов громоздка и часто не содержит всех возможных вариантов окислительно-восстановительных полуреакций.

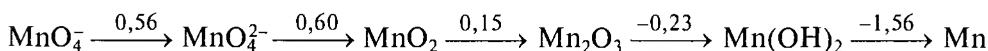
Диаграммы Латимера. Значительно удобнее и компактнее для представления стандартных электродных потенциалов использовать диаграммы (ряды) Латимера (прил. 2). Диаграмма Латимера в сокращенном виде представляет стандартные электродные потенциалы между различными формами одного элемента с разными степенями окисления. Например, для марганца:

а) pH = 0

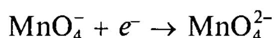


$$MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2,26} MnO_2 \xrightarrow{0,95} Mn^{3+} \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn$$

б) pH = 14



$$MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0,60} MnO_2 \xrightarrow{0,15} Mn_2O_3 \xrightarrow{-0,23} Mn(OH)_2 \xrightarrow{-1,56} Mn$$

В этой диаграмме такая запись  $MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-}$ означает, что для полуреакции

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

стандартный электродный потенциал пары $E^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$ равен 0,56 В. На диаграмме учтены те формы, в которых марганец в данной степени окисления присутствует в водном растворе при данном значении pH. Например, Mn(III) присутствует в водном растворе при pH = 0 в виде иона Mn^{3+}, а при pH = 14 в форме Mn_2O_3.

С помощью диаграммы Латимера легко вычислить электродный потенциал любой окислительно-восстановительной пары для данного элемента. В качестве примера определим величину $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2)$. Заметим, что функция E не обладает свойством аддитивности, складывать можно только величины nE, которые пропорциональны ΔG. Поэтому

$$3E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = E^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) + 2E^\circ(MnO_4^{2-}/MnO_2)$$

и, следовательно, $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69$ В. В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением:

$$E_3^\circ = (n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ)/n_3, \qquad (1.46)$$

где E_i° — электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, а n_i — разница степеней окисления данной сопряженной окислительно-восстановительной пары (обычно число электронов, которые участвуют в этом процессе). Некоторые диаграммы Латимера приведены в прил. 2.

Диаграмма Фроста. Диаграммы окислительных состояний, чаще называемые диаграммами Фроста, представляют собой графическое изображение рядов Латимера. На оси абсцисс откладывают значения степеней окисления n рассматриваемого химического элемента X^{n+}, а на оси ординат — вольт-эквивалент (nE)[1] пары X^{n+}/X^0. Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста для марганца, представленной на рис. 1.34.

---

[1] *Вольт-эквивалентом* (nE) называют произведение стандартного электродного потенциала (E) полуреакции $X^{n+} + ne^- \rightarrow X^0$ на степень окисления (n).

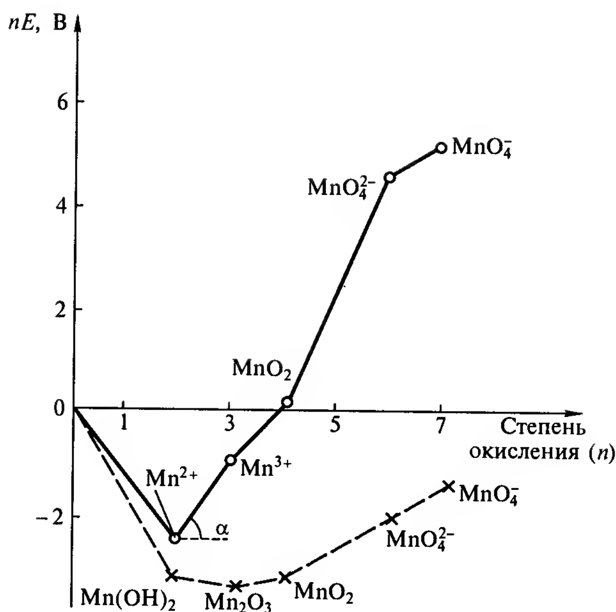


Рис. 1.34. Диаграмма Фроста для марганца:
○ — при pH 0; × — при pH 14

1. Начало координат соответствует очевидному условию: $nE = 0$ для пары X^{n+}/X^0 при $n = 0$, т.е. для Mn^0.

2. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал сопряженной пары «окислитель—восстановитель», в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления ноль, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, значение вольт-эквивалента для Mn^{2+} равно $E°(Mn^{2+}/Mn^0)2$, а для MnO_2 $E°(MnO_2/Mn^0)4$.

Все значения координат точек диаграммы Фроста для марганца при pH 0 приведены в табл. 1.12.

На диаграмме окислительных состояний наклон линий (tgα на рис. 1.34) равен стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары. Так, в данном случае $tg\alpha = E°(Mn^{3+}/Mn^{2+})$.

Таблица 1.12

Значения вольт-эквивалентов для окислительных форм марганца

Форма	Степень окисления (n)	$E°(Mn^{n+}/Mn^0)$	$nE°$
Mn	0	0	0
Mn^{2+}	+2	−1,18	−2,36
Mn^{3+}	+3	−0,283	−0,85
MnO_2	+4	0,025	0,10
MnO_4^{2-}	+6	0,77	4,62
MnO_4^-	+7	0,74	5,18

Следовательно, диаграмма Фроста характеризует окислительную способность соединений с различными степенями окисления.

Какую же информацию можно получить из диаграмм Фроста, не проводя никаких расчетов?

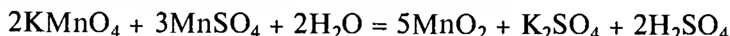
Во-первых, можно определить *наиболее устойчивую степень окисления элемента* при данной кислотности среды, ей отвечает минимум на кривой (рис. 1.35, *а*). Для марганца в кислой среде такой формой является Mn^{2+}. Действительно, при восстановлении всех форм марганца в кислой среде и окислении Mn^0 образуются соединения Mn^{2+}. В щелочной среде наиболее устойчивой формой является Mn_2O_3. При контакте с кислородом воздуха $Mn(OH)_2$ легко окисляется, образуя Mn_2O_3 (см. рис. 1.34).

Во-вторых, можно определить *формы, неустойчивые по отношению к процессам диспропорционирования*. Если координата точки, соответствующей данному окислительному состоянию, находится выше линии соединяющей любые соседние точки (рис. 1.35, *б*), то эта форма диспропорционирует. Поясним это на примере реакции диспропорционирования K_2MnO_4 в кислой среде:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

Если $E_r^\circ = E^\circ(MnO_4^{2-}/MnO_2) - E^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) > 0$, то эта реакция возможна. В данном случае $E^\circ(MnO_4^{2-}/MnO_2) > E^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$ — наклон линии MnO_4^{2-}—MnO_2 превышает наклон линии MnO_4^-/MnO_4^{2-} на рис. 1.35, и, следовательно, $E_r^\circ > 0$.

В-третьих, можно определить *продукты реакций взаимодействия двух соединений элемента в разных степенях окисления*. При реакции получается соединение, координата которого на диаграмме находится ниже линии, соединяющей координаты реагирующих веществ (рис. 1.35, *в*). Так, при взаимодействии MnO_4^- с Mn^{2+} образуется MnO_2 (см. рис. 1.34), например:



$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

В-четвертых, диаграммы Фроста помогают сравнивать *окислительно-восстановительную способность* подобных соединений при анализе изменения свойств в группах Периодической системы элементов.

Рис. 1.35. Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (*а*), формы, склонные к реакции диспропорционирования (*б*), и формы, склонные к реакциям сопропорционирования (*в*)

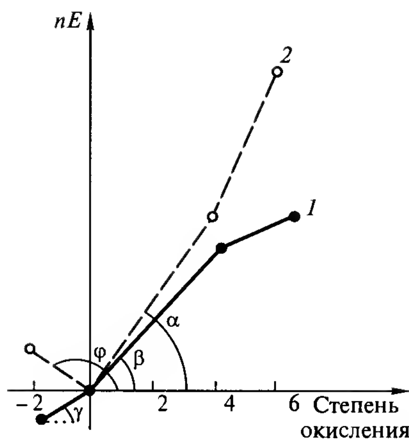


Рис. 1.36. Диаграммы Фроста для серы (*1*) и селена (*2*) для pH = 0

Покажем это на примере 16-й группы. На рис. 1.36 представлены диаграммы Фроста для серы и селена. Чтобы сопоставить окислительную способность серной (H_2SO_4) и селеновой (H_2SeO_4), или сернистой ($SO_2 \cdot H_2O$) и селенистой (H_2SeO_3) кислот, сравним наклоны соответствующих линий на диаграмме Фроста.

Как видно из рис. 1.36, $\mathrm{tg}\,\alpha > \mathrm{tg}\,\beta$ и, следовательно, окислительная способность селенистой кислоты выше, чем у сернистой: $E°(H_2SeO_3/Se) > E°(SO_2/S)$. Такое сравнение также позволяет определить возможные продукты реакции оксида серы(IV) и селенистой кислоты.

Оба соединения могут быть как окислителем, так и восстановителем. Однако селенистая кислота более сильный окислитель, и поэтому взаимодействие этих соединений протекает в соответствии с уравнением реакции:

$$2SO_2 + H_2SeO_3 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

Продуктом восстановления селенистой кислоты будет селен, так как степень окисления ноль для селена наиболее устойчива (находится в минимуме на диаграмме Фроста).

Так, сопоставление двух диаграмм Фроста позволяет сделать вывод о продуктах реакции. На основании наклона линий можно также заключить:

- что окислительная способность серной кислоты меньше, чем сернистой, а селеновой больше, чем селенистой;
- наиболее устойчивыми формами обоих элементов являются простые вещества;
- среди соединений со степенью окисления –2 наиболее сильным восстановителем является H_2Se.

Чем больше отрицательный наклон линии, соединяющей данную форму с формой в более высокой степени окисления, тем более сильным восстановителем она является. В нашем случае этот наклон для H_2S равен $\mathrm{tg}\,\gamma$, а для H_2Se — $\mathrm{tg}\,\varphi$.

Пример 1.11. Используя диаграмму Латимера, определите возможность реакции диспропорционирования MnO_4^{2-} при pH = 14. Ответ подтвердите расчетом E_r.

Решение. Если на диаграмме Латимера потенциал справа от рассматриваемой формы больше, чем потенциал слева, то эта форма склонна к диспропорционированию.

Так, если $A \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_2} C$, то для реакции B = A + C электродвижущая сила E_r равна $E_2 - E_1$ и $E_r > 0$ при $E_2 > E_1$. В нашем случае реакция диспропорционирования

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

термодинамически возможна, так как $E_r = 0{,}60 - 0{,}56 = 0{,}04 > 0$. Действительно, манганат калия устойчив только в сильнощелочной среде, а pH = 14 соответствует 5%-му раствору KOH.

1.4.3. Зависимость электродного потенциала от реальных условий. Уравнение Нернста. Диаграммы E—pH

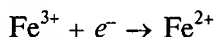
Уравнение Нернста. До сих пор речь шла об окислительно-восстановительных процессах в стандартных условиях, т. е. при активностях компонентов, равных единице. Для учета реальных условий надо использовать уравнение изотермы химической реакции (1.31). Учитывая связь энергии Гиббса и электродного потенциала (1.45), зависимость последнего от активности реагентов можно выразить уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\prod\limits_{j} a_j^{\nu_j}}{\prod\limits_{i} a_i^{\nu_i}}\right), \qquad (1.47)$$

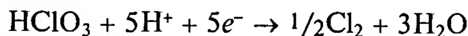
где j продукты реакции; i — исходные вещества; ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; n — число электронов, участвующих в данном окислительно-восстановительном процессе. Аналогичное выражение можно записать и для полуреакций. Для удобства расчетов вводят коэффициент 0,059, включающий переход от натурального логарифма к десятичному и численное значение RT/F, соответствующее комнатной температуре (T = 298 K). В этом случае уравнение Нернста приобретает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n}\lg\frac{a_{\text{вос}}}{a_{\text{ок}}}, \qquad (1.48)$$

где $a_{\text{вос}}$ — активность восстановленной формы; $a_{\text{ок}}$ — активность окисленной формы. Например, для полуреакции


$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

под окисленной и восстановленной формой подразумевают $a_{\text{вос}} = a(Fe^{2+})$, $a_{\text{ок}} = a(Fe^{3+})$, а для полуреакции:


$$HClO_3 + 5H^+ + 5e^- \rightarrow {}^1/_2Cl_2 + 3H_2O$$

$$a_{\text{вос}} = a^{1/2}(Cl_2)a^3(H_2O), \text{ а } a_{\text{ок}} = a(HClO)a^5(H^+).$$

Вальтер Фридрих Нернст (1864—1941) — немецкий ученый. Известен своими работами в области физической химии растворов. В 1898 г. им разработана теория гальванического элемента. Наибольшую известность Нернсту принесли термодинамические исследования веществ при низких температурах, в результате которых было установлено, что при температуре абсолютного нуля энтропия однородного твердого тела стремится к нулю (тепловая теорема Нернста). В 1920 г. В. Нернст был удостоен Нобелевской премии. Позже Нернст занимался изучением образования NO из простых веществ, разработкой основ синтеза аммиака (совместно с Ф. Габером), впервые провел электролиз расплава гидрида лития.

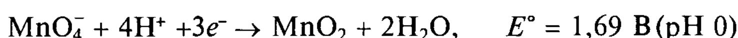
Зависимость электродного потенциала от pH среды. Как видно из рассмотренного выше примера, для сопряженных окислительно-восстановительных пар с участием оксоанионов и оксидов большое значение имеет активность ионов водорода, т.е. pH раствора.

В тех случаях, когда хотят определить влияние на электродный потенциал (и, в конечном итоге, на возможность протекания окислительно-восстановительной реакции) только кислотности среды, считают все активности компонентов, кроме H^+, равными единице, как и в стандартном состоянии. Тогда зависимость электродного потенциала от pH можно выразить уравнением:

$$E = E^\circ - 0{,}059\nu/n\ (\text{pH}), \qquad (1.49)$$

где ν — показатель степени для активности H^+ в уравнении (1.47).

Теперь становится понятно, почему электродные потенциалы в кислой и щелочной среде для одних и тех же сопряженных пар различные. Например, для пары MnO_4^-/MnO_2

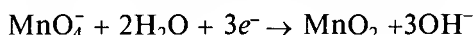


$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O, \qquad E^\circ = 1{,}69\ \text{В}\,(\text{pH } 0)$$

Используя уравнение (1.49), для pH 14 получаем:

$$E = 1{,}69 - 0{,}059 \cdot 4/3 \cdot 14 = 1{,}69 - 1{,}10 = 0{,}59\ \text{В}.$$

Эта величина равна значению $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2)$ для pH 14 (см. ряд Латимера), которое считают стандартным, так как оно соответствует полуреакции:



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 3OH^-$$

при $a(OH^-) = 1$ (см. подразд. 1.5).

Используя соотношения типа (1.49), можно оценить диапазон значений pH, при которых вероятен окислительно-восстановительный процесс, например, возможность получить хлор, окисляя хлороводородную кислоту оксидом марганца(IV) (сравните с примерами 1.4 и 1.10). Это делают, решая уравнение (1.47), или анализируя график в координатах E—pH (рис. 1.37).

Линия *1* на графике представляет собой зависимость потенциала $E(MnO_2/Mn^{2+})$ от pH ($E = E^\circ - 0{,}118$ pH). Потенциал $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}359$ В не зависит от pH и поэтому представлен на графике горизонтальной линией *3*.

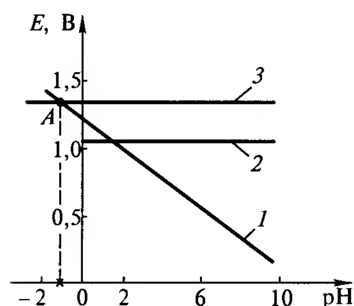


Рис. 1.37. Зависимость E—pH для электродных потенциалов:

1 — MnO_2/Mn^{2+}; *2* — Br_2/Br^-; *3* — Cl_2/Cl^-

Точка *A* пересечения этих линий соответствует значению pH = –1,09. При большей кислотности реакция возможна, так как $E(MnO_2/Mn^{2+}) > E^\circ(Cl_2/Cl^-)$.

Линия *2* соответствует электродному потенциалу пары Br_2/Br^-. Из графика видно, что восстановление бромоводорода возможно в менее кислой среде (pH < 1,4). Иногда это бывает очень важно знать, так как помогает определить условия, при которых селективно можно окислить одно вещество в присутствии другого восстановителя. В данном случае оксидом марганца(IV) можно окислить бромид-ион в присутствии хлорид-иона в диапазоне значений pH от –1,09 до 1,4.

Очень важным с практической точки зрения является определение устойчивости того или иного соединения относительно растворителя. Поскольку в рассматриваемом случае растворителем является вода, надо понять, не будет ли данное вещество более сильным окислителем, чем пара O_2/H_2O или более сильным восстановителем, чем пара H_2O/H_2. Если на графике построить линии, отвечающие зависимости $E(O_2/H_2O)$ от pH (линия *5* на рис. 1.38) и зависимость $E(H_2O/H_2)$ от pH (линия *2* на рис. 1.38), то все вещества, для которых электродные потенциалы находятся в области между этими прямыми, будут устойчивы по отношению к растворителю.

Если $E(X/X') > E(O_2/H_2O)$, то X неустойчив в водном растворе в данном диапазоне pH и окисляет воду с выделением O_2.

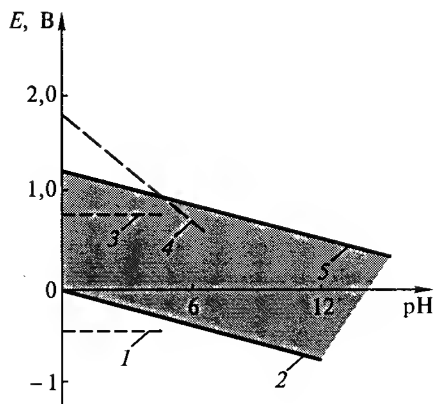


Рис. 1.38. Иллюстрация различного взаимодействия соединений железа с водой:

1 — $E(Fe^{2+}/Fe^0)$; *2* — $E(H_2O/H_2)$; *3* — $E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$; *4* — $E(FeO_4^{2-}/Fe^{3+})$; *5* — $E(O_2/H_2O)$

Диаграммы Пурбэ. Следует отметить, что зависимость E от pH имеет форму прямой сравнительно редко, когда формы существования обоих партнеров сопряженной окислительно-восстановительной пары и в кислой, и в щелочной среде одинаковы, например, MnO_4^-/MnO_2 или NO_3^-/NO. Если при некотором значении pH происходит образование мало диссоциированной кислоты или осадка гидроксида, на графике наблюдается излом. Диаграммы E—pH с учетом всех форм существования ионов в растворе называют *диаграммами Пурбэ.*

На рис. 1.39 представлена упрощенная диаграмма Пурбэ для железа. На ней отсутствуют гидроксо-ионы типа $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)]^+$. Горизонтальная линия *ab* на диаграмме соответствует паре Fe^{3+}/Fe^{2+}, электродный потенциал которой не зависит от pH (сравните с рис. 1.38). Вертикальные линии (*bc* и *de*) при pH = 3 и pH = 9 соответствуют условиям осаждения $Fe(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$ соответственно. Линия *be* соответствует зависимости от pH потенциала пары $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$, а линия *ef* — пары $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$.

На основании диаграммы Пурбэ можно определить продукты окислительно-восстановительных реакций в разных средах. Например, если в растворе при pH < 3 присутствует окислитель, у которого $E > E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$, то наиболее устойчивой формой существования железа будет Fe^{3+}. При больших значениях pH для стабилизации Fe(III) необходим гораздо более слабый окислитель.

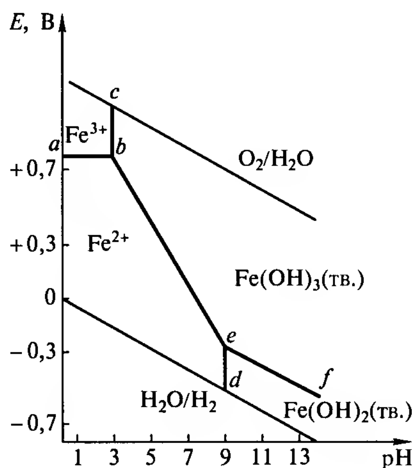
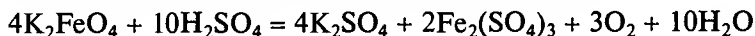


Рис. 1.39. Диаграмма Пурбэ (E—pH) для железа в водной среде

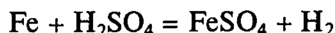
Если же $E(Y/Y') < E(H_2O/H_2)$, то Y' может взаимодействовать с водой с выделением H_2. Например, ионы железа устойчивы по отношению к воде: $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ В (линия *3* на рис. 1.38). Феррат(VI)-ион в кислой среде неустойчив и разлагается с выделением кислорода по реакции



$$4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 10H_2O$$

так как $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 1{,}70$ В (линия *4* на рис. 1.38).

Металлическое железо растворяется в кислых водных растворах с выделением водорода:



$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

так как $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ В (линия *1* на рис. 1.38).

Значение электродного потенциала зависит не только от величины активности водородных ионов, но и от активности других реагентов. Однако, так как эта зависимость логарифмическая, указанное влияние ощутимо лишь при очень сильных (на порядки) изменениях. Так, можно менять концентрации ионов, связывая их в трудно растворимые осадки или в комплексы. Например, для железа $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ В. В щелочной среде (при pH = 14, т.е. $[OH^-] = 1$) железо(II) и(III) существует в виде малорастворимых гидроксидов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. В этом случае

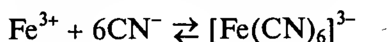
$$[Fe^{3+}] = \frac{\text{ПР}^{1}{}_{Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3} = \text{ПР}_{Fe(OH)_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-38},$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{Fe(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \text{ПР}_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}.$$

Согласно уравнению (1.48) электродный потенциал равен:

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 0{,}059\lg[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] =$$
$$= 0{,}77 - 0{,}059\lg(1 \cdot 10^{-15}/3{,}2 \cdot 10^{-38}) = -0{,}56 \text{ В}$$

Комплексообразование также уменьшает концентрации ионов металла за счет их связывания в комплексный ион[2], например:



$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Тогда в присутствии 1 М раствора KCN концентрация ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} равна:

$$[Fe^{3+}] = [Fe(CN)_6^{3-}]/(K_{уст}[(CN^-)]^6) = 1/K_{уст} = 1{,}3 \cdot 10^{-44},$$
$$[Fe^{2+}] = [Fe(CN)_6^{4-}]/(K_{уст}[(CN^-)]^6) = 1/K_{уст} = 1{,}3 \cdot 10^{-37},$$

а электродный потенциал:

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 0{,}059\lg[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] =$$
$$= 0{,}77 - 0{,}059\lg(1{,}3 \cdot 10^{-37}/1{,}3 \cdot 10^{-44}) = 0{,}357 \text{ В}.$$

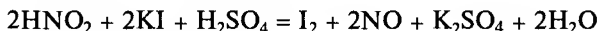
---

[1] ПР — произведение растворимости, см. подразд. 1.5.3.

[2] Константу этого равновесия называют константой устойчивости ($K_{уст}$), подробнее см. подразд. 4.7.3.

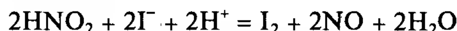
Пример 1.12. Определите, будет ли HNO_2 восстанавливаться иодид-ионом до NO при pH = 3 (при условии, что активности всех остальных частиц в растворе равны единице), если $E°(HNO_2/NO) = 1{,}00$ В, $E°(I_2/I^-) = 0{,}536$ В. Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G_{298}$.

Решение. Для интересующей нас реакции



$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + 2NO + K_2SO_4 + 2H_2O$$

или в сокращенно-ионной форме:



$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

ЭДС при pH = 3 можно рассчитать по формуле (1.47), а E_r° — по формуле (1.44) и, следовательно:

$$E_r = (1{,}00 - 0{,}536) - \frac{0{,}059}{2}\lg\left[H^+\right]^{-2} = 0{,}464 - 0{,}059\text{pH} = 0{,}287\ \text{В}.$$

Для расчета $\Delta_r G_{298}$ используем формулу (1.45):

$$\Delta_r G_{298} = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}287 = -55\,391\ \text{Дж}.$$

Отрицательная величина $\Delta_r G_{298}$ указывает на то, что реакция термодинамически возможна при данном значении pH.

1.4.4. Химические источники тока. Электролиз. Коррозия

Мы только что показали, как с помощью стандартных электродных потенциалов возможно предсказать термодинамическую вероятность протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции. Остановимся теперь на трех практически важных аспектах, тесно связанных с окислительно-восстановительными процессами: химических источниках тока, электролизе и коррозии.

Химические источники тока. Простейшим источником тока является гальванический элемент (см. подразд. 1.4.1). В нем энергия химической реакции преобразуется в электрическую работу. При соединении через внешнюю цепь двух полуэлементов на электроде с меньшим значением электродного потенциала происходит процесс окисления — электроны переходят во внешнюю цепь. Этот электрод является *анодом* (см. рис. 1.40 и табл. 1.14). На электроде с бóльшим электродным потенциалом идет процесс восстановления, т. е. захват электронов из внешней цепи. Этот электрод называют *катодом*. Между полуэлементами обязательно должен находиться солевой мостик или пористая перегородка, позволяющая диффундировать анионам и снижающая разность потенциалов между двумя растворами. Классическим примером простейшего гальванического элемента является медно-цинковый элемент Даниэля.

Принцип действия любого химического источника тока одинаков, последние отличаются лишь рабочим веществом и, конечно, рабочими характеристиками: выходным напряжением, емкостью, возможностью перезарядки. В табл. 1.13 представлены некоторые типы химических источников тока.

Электролиз. Окислительно-восстановительные реакции в чем-то противоположные реакциям, протекающим в гальваническом элементе, происходят при электролизе. Если к электродам, помещенным в раствор соли, например, хлорида меди, приложить разность потенциалов бóльшую, чем дает соответ-

Таблица 1.13

Типы химических источников тока

Тип источника тока	Процессы, происходящие на электродах		Примечание
	Анод (–)	Катод (+)	
Сухой элемент	$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	$2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$	Перезарядка невозможна, E = 1,2—1,5В
Свинцовый аккумулятор	$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} +$ $+ 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	Возможна перезарядка, E = 2В
Элементы с использованием твердых электролитов	$Ag - e^- \rightarrow Ag^+$	$Ag^+ + {}^1/_2 I_2 + e^- \rightarrow AgI$	Возможна перезарядка, E = 1 В. Необходим соответствующий твердый электролит — Ag^+ — проводник
Топливные элементы	$H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$	$2H^+ + {}^1/_2 O_2 + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow H_2O$	Перезарядка невозможна. Возможны как жидкие, так и твердые электролиты

ствующий гальванический элемент, то на катоде будет выделяться медь, а на аноде — газообразный хлор.

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, происходящий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. На рис. 1.40 приведена схема простейшей электролитической ячейки, а ее основные характеристики — в табл. 1.14.

В качестве электролита обычно используют либо расплавы, либо водные растворы.

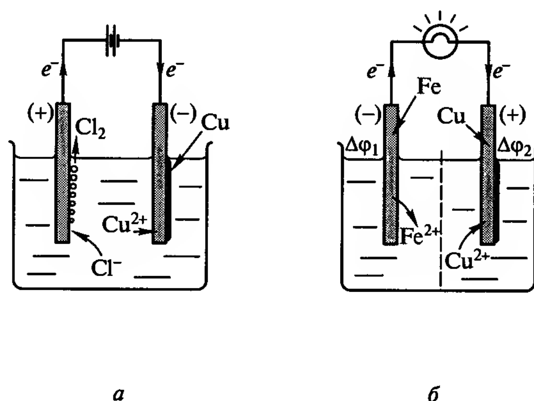


Рис. 1.40. Схемы электрохимической и электролитической ячеек:
а — электролитическая ячейка (ЭДС прикладывается к ячейке извне); *б* — электрохимическая ячейка (ЭДС вырабатывается источником тока)

Процессы, происходящие на электродах в гальваническом элементе и в электролитической ячейке (к рис. 1.40)

Характеристика электрода	Электролитическая ячейка (ЭДСприкладывается к ячейке)		Гальванический элемент (ЭДС вырабатывается источником тока)	
Электрод	Анод	Катод	Анод	Катод
Знак электрода	+	–	–	+
Направление потока электронов	Во внешнюю цепь	Из внешней цепи	Во внешнюю цепь	Из внешней цепи
Полуреакция	Окисление $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$	Восстановление $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	Окисление $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	Восстановление $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

Электролиз расплава: в расплаве электролита вещество диссоциирует на ионы, например, в расплаве хлорида натрия:

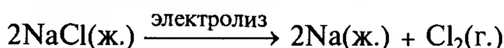
$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

На электродах происходят следующие реакции:

$$\text{анод } (+)\text{: } 2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$$

$$\text{катод } (-)\text{: } Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$$

Суммарная реакция, проходящая при электролизе:



$$2NaCl(\text{ж.}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na(\text{ж.}) + Cl_2(\text{г.})$$

Электролиз водных растворов. Продукты, выделяющиеся на электродах, зависят от природы ионов, находящихся в растворе.

Восстанавливаемый на *катоде* продукт определяется стандартным электродным потенциалом металла (его положением в ряду стандартных электродных потенциалов).

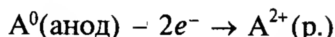
Li Rb K Ba Ca Na Mg **Al**	Mn Zn Cr Fe Co Pb **H**	Cu Hg Ag Pt Au
Восстанавливается только водород воды	Восстанавливается металл и частично водород воды	Восстанавливается только металл

При восстановлении водорода требуется несколько больше энергии, чем той, что соответствует электродному потенциалу (перенапряжение).

Окисляющееся на аноде вещество также определяется приложенным напряжением и электродным потенциалом соответствующего иона. Обычно на инертном аноде (Pt, C) окисляются анионы бескислородных кислот (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}) или кислород воды, если в растворе есть анионы кислородных кислот (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-})[1].

[1] При определенных условиях на аноде происходит также окисление анионов, например образование перхлорат-иона из хлората, персульфата из гидросульфата.

При использовании растворимого анода (Cu, Ag, Ni, Zn) имеет место следующий процесс:



$$A^0(\text{анод}) - 2e^- \rightarrow A^{2+}(\text{р.})$$

В зависимости от природы катиона и аниона различают четыре типа растворов, по разному ведущих себя при электролизе (табл. 1.15).

Электролиз широко используется для получения многих промышленных продуктов. Наиболее распространенным способом производства алюминия является электролиз расплава оксида алюминия в криолите (Na_3AlF_6). Фтор — один из наиболее сильных окислителей — получают исключительно электролизом расплава бифторида калия. Наиболее простой промышленный способ получения щелочей — электролиз водного раствора соответствующих солей.

Коррозия. Одним из весьма ощутимых проявлений окислительно-восстановительных процессов является *коррозия — процесс окисления металлов под влиянием внешней среды.* Чаще всего окислителем в процессе коррозии является влажный воздух или растворенный в воде кислород (рис. 1.41, *а*).

Как видно из диаграмм *E* — pH (см. рис. 1.38 и 1.39), железо способно окисляться кислородом в водной среде практически при любом значении pH. Основная реакция может быть записана следующим образом:

$$4Fe + 3O_2 + 2xH_2O = 2(Fe_2O_3 \cdot xH_2O)$$

В случае контакта двух металлов возникает гальваническая пара, в которой более активный металл окисляется, а высвобождающиеся при этом электроны переходят на менее активный металл, где происходит процесс восстановления. Например, если дотронуться медной проволокой до цинковой пластинки, помещенной в раствор серной кислоты, скорость растворения цинка резко увеличится, а пузырьки водорода будут выделяться на поверхности меди.

Это явление приводит к меньшей коррозийной устойчивости недостаточно чистых металлов или мест контакта двух разных металлов. Вместе с тем, оно

Таблица 1.15

Электролиз солей с разным типом ионов

Процесс	Пример	Примечание
1. Разряжаются катион и анион соли	$CuCl_2 + (H_2O) \rightarrow Cu + Cl_2$ катод (–): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ анод (+): $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$	Концентрация соли уменьшается
2. Разряжаются катион соли и вода	$2CuSO_4 + H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + H_2SO_4$ катод(–): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ анод(+): $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$	Изменяется качественный состав раствора
3. Разряжаются анион соли и вода	$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$ катод(–): $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ анод(+): $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$	Изменяется качественный состав раствора
4. Ионы соли не разряжаются	$(Na_2SO_4) + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ катод(–): $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ анод(+): $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$	Концентрация соли увеличивается

используется при защите от коррозии некоторых металлов путем нанесения на них слоя более активного металла (оцинкованное железо, рис. 1.41, *б*), введения необходимых компонентов в сплав (нержавеющая сталь), или путем присоединения массивного анода из активного металла, чаще всего магния или цинка (протекторная защита, рис. 1.41, *в*).

Другим способом защиты от коррозии является покрытие поверхности металла пленкой вещества, препятствующей проникновению агрессивной среды.

Некоторые металлы, например, алюминий, имеют естественную защиту в виде пленки оксида, очень плотно покрывающей поверхность металла. Для увеличения толщины пленки изделия из алюминия используют в качестве анода (анодированный алюминий, рис. 1.41, *г*).

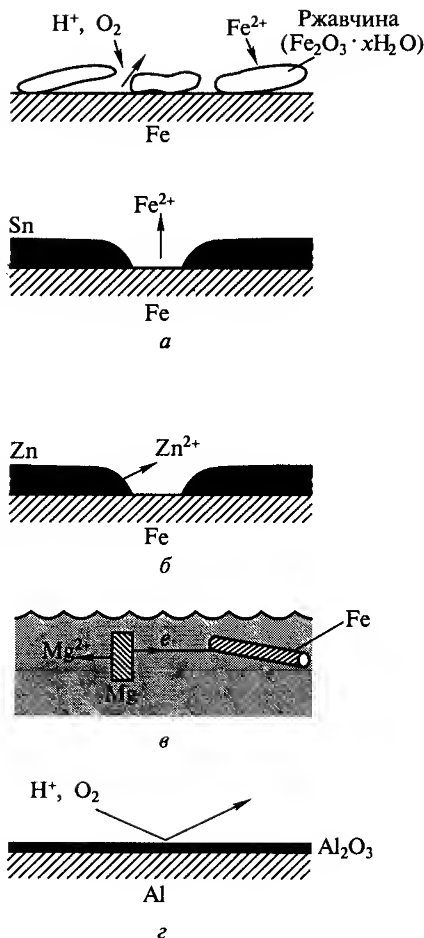


Рис. 1.41. Коррозия (*а*) и защита от коррозии (*б* — оцинкованное железо, *в* — протекторная защита, *г* — анодированный алюминий)

Пример 1.13. Определите стандартное значение ЭДС источника тока, представляющего собой гальванический элемент, состоящий из цинкового и никелевого полуэлементов, если $E°(Ni^{2+}/Ni) = -0,25$, а $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ В. Какие реакции протекают на электродах? Какой из металлов служит анодом?

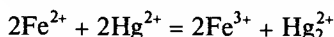
Решение. Стандартный электродный потенциал цинка более отрицателен, значит цинк более сильный восстановитель, и на цинковом электроде будет проходить окисление: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$. Цинковый электрод служит анодом (–). Никель, как менее сильный восстановитель будет восстанавливаться: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$. Полное уравнение реакции:

$$Zn + Ni^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Ni$$

ЭДС элемента равен:

$$E_{ЭДС} = E°(Ni^{2+}/Ni) - E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,25 - (-0,76) = 0,52 \text{ В}.$$

Схематически такой химический источник тока записывают так:



$$(-)Zn(тв.)\ |Zn^{2+}(р.)||Ni^{2+}(р.)|\ Ni(тв.)\ (+)$$

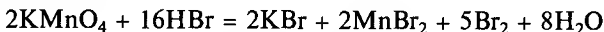
Контрольные вопросы

1.30. Возможна ли окислительно-восстановительная реакция:

$$2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2^{2+}$$

если $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ В, а $E°(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,92$ В. Рассчитайте $\Delta_r G°$ и константу равновесия этой реакции.

1.31. При взаимодействии перманганата калия с бромоводородной кислотой в растворе возможна реакция



$$2KMnO_4 + 16HBr = 2KBr + 2MnBr_2 + 5Br_2 + 8H_2O$$

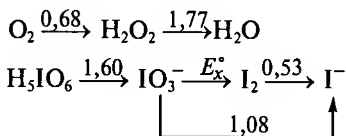
а) по приведенным ниже данным определите $\Delta_r G°$;

б) зная, что $E°(Br_2/Br^-) = 1{,}087$ В, определите $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$;

в) оцените, при каком максимальном значении pH термодинамически вероятно окисление бромид-иона перманганатом калия. (Активность всех компонентов, кроме H^+, равна 1.):

	MnO_4^-(р.)	Br^-(р.)	Mn^{2+}(р.)	Br_2(ж.)	H_2O(ж.)
$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	–543	–131	–223	0	–286
$S°_{298}$, Дж/(моль · К)	191	83	–75	152	70

1.32. Используя диаграммы Латимера (для pH = 0):



$$O_2 \xrightarrow{0,68} H_2O_2 \xrightarrow{1,77} H_2O$$

$$H_5IO_6 \xrightarrow{1,60} IO_3^- \xrightarrow{E_x^\circ} I_2 \xrightarrow{0,53} I^- \quad (IO_3^- \xrightarrow{1,08} I^-)$$

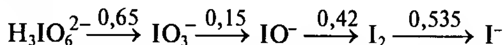
а) найдите неизвестное значение E_x°;

б) Определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции H_2O_2 + + I_2 → ... (ответ подтвердите расчетом соответствующих значений $E°$);

в) Напишите уравнение реакции и рассчитайте для нее $\Delta_r G°$.

1.33. Вычислите значение $E(MnO_4^-/Mn^{2+})$, если $[Mn^{2+}] = 0{,}0001$ моль/л; $[MnO_4^-] =$ = 0,01 моль/л; pH = 2 (для pH = 0 величина $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51$ В).

1.34. Используя приведенную ниже диаграмму Латимера для иода (pH =14), постройте диаграмму Фроста:

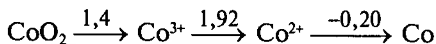


$$H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{0,65} IO_3^- \xrightarrow{0,15} IO^- \xrightarrow{0,42} I_2 \xrightarrow{0,535} I^-$$

а) Определите, какая из форм иода неустойчива к диспропорционированию в щелочной среде; напишите уравнение реакции и рассчитайте для нее значение $E°$.

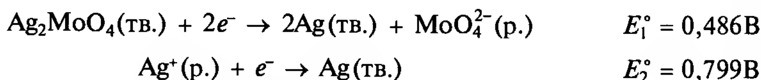
б) Определите, какое соединение иода обладает наибольшей окислительной способностью, а какое — наиболее устойчиво в щелочной среде.

1.35. Используя приведенную ниже диаграмму Латимера для кобальта при pH = 0, определите, какие из соединений кобальта являются неустойчивыми по отношению к растворителю (воде):



$$CoO_2 \xrightarrow{1,4} Co^{3+} \xrightarrow{1,92} Co^{2+} \xrightarrow{-0,20} Co$$

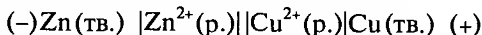
1.36. Вычислите значения ПР(Ag_2MoO_4), используя стандартные потенциалы реакций:



$$Ag_2MoO_4(\text{тв.}) + 2e^- \rightarrow 2Ag(\text{тв.}) + MoO_4^{2-}(\text{р.}) \qquad E_1^\circ = 0{,}486\text{В}$$

$$Ag^+(\text{р.}) + e^- \rightarrow Ag(\text{тв.}) \qquad E_2^\circ = 0{,}799\text{В}$$

1.37. Каково значение ЭДС гальванического элемента



$$(-)Zn(\text{тв.})\ |Zn^{2+}(\text{р.})||Cu^{2+}(\text{р.})|Cu(\text{тв.})\ (+)$$

если концентрации ионов металлов равны 1 моль/л? Как будет изменяться напряжение по мере использования батареи? Каково соотношение концентраций ионов меди и цинка при напряжении 1,0 В, если $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}763$ В, $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337$В?

1.38. Почему на железный болт не следует навинчивать медную гайку? Укажите продукты коррозии, если в качестве агрессивной среды выступает: а) вода, б) вода с растворенным кислородом.

1.39. При очистке меди методом электродного рафинирования очищаемый слиток используют в качестве анода. В результате электролиза на катоде выделяется чистая медь. Опишите процессы, происходящие на аноде и катоде. Почему в этом случае происходит очистка от примесей цинка и серебра? В какие вещества превращаются эти примеси при электролизе?

1.5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

1.5.1. Основные понятия

Системы, состоящие из нескольких компонентов, в зависимости от степени дисперсности (величины частиц) подразделяются на гетерогенные, микрогетерогенные и гомогенные (рис. 1.42).

Раствор — гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

По агрегатному состоянию растворы разделяют на жидкие, твердые и газообразные (рис. 1.43). Наиболее значительную роль в химии и особенно в биохимии играют жидкие растворы. Жидкие среды (растворы и расплавы) создают много преимуществ для осуществления реакций — их составные части (молекулы, ионы) имеют высокую диффузионную подвижность и, в то же время, раствор занимает ограниченный объем, например, по сравнению с газовыми смесями.

В дальнейшем мы сосредоточим внимание в основном на истинных, жидких растворах, в которых растворителем является вода. Конечно, в зависимости от поставленных задач растворителем могут являться и другие вещества. Например, при высоких температурах часто применяются растворы в расплаве. Так, при производстве алюминия осуществляют электролиз раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6. Многие реакционноспособные вещества синтезируют в неводных растворах. Некоторые безводные галогениды получают в

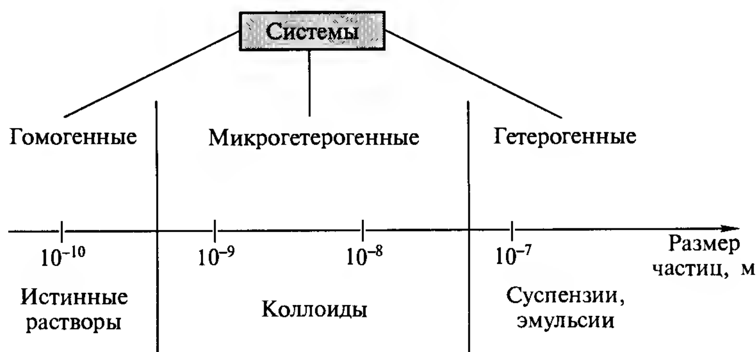


Рис. 1.42. Классификация дисперсных систем по размерам частиц

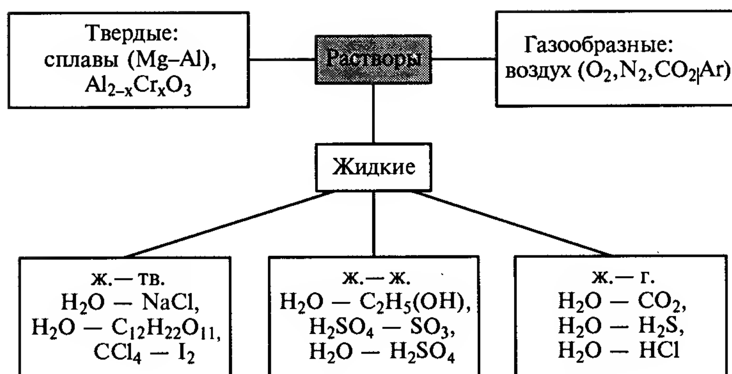


Рис. 1.43. Классификация растворов

среде абсолютного спирта, а соединения типа S_8SbF_6 — в жидком SO_2. Однако вода является самым распространенным растворителем.

Начнем с обсуждения свойств растворов, описываемых фазовыми равновесиями, включая *растворимость*, *коллигативные свойства*, а затем рассмотрим процессы, проходящие в растворе в результате *электролитической диссоциации*.

Пусть в бинарной системе А—В (рис. 1.44) В — растворитель, в обычных условиях жидкость, например, вода; А — растворенное вещество, например, соль KCl. В этой системе существует два вида двухфазных равновесий, которые нас интересуют:

1) равновесие А(тв.) ⇄ А(р.), условия такого равновесия иллюстрирует T—x-диаграмма системы А—В;

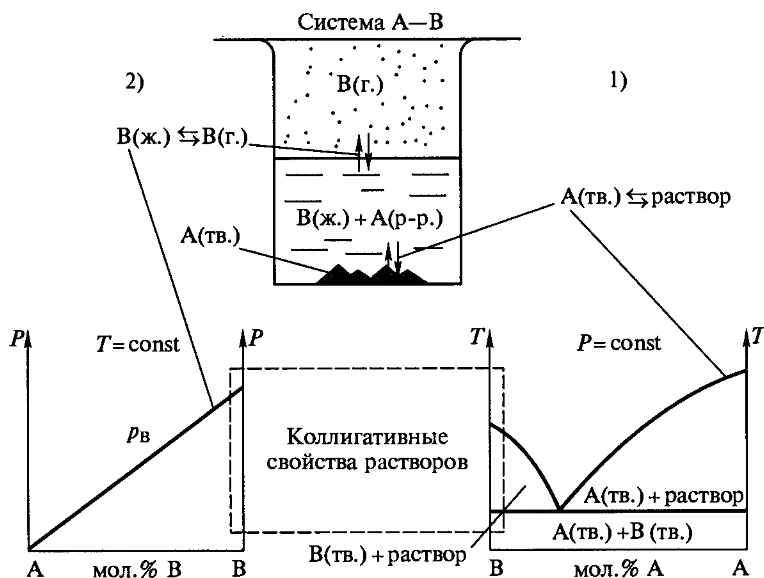


Рис. 1.44. Схема равновесий, существующих в насыщенном водном растворе соли

2) равновесие В(р.) ⇄ В(г.), условия этого равновесия определяются P—x-диаграммой системы А—В.

Свойства растворов, которые называют коллигативными, обычно относятся к очень разбавленным растворам и в основном характеризуют равновесия типа В(р.) ⇄ В(г.) и В(р.) ⇄ В(тв.).

Коллигативными называют такие свойства растворов, которые зависят только от концентрации растворенных частиц, но не от их состава. К этим свойствам относятся: 1) понижение давления пара над раствором; 2) понижение температуры замерзания; 3) повышение температуры кипения; 4) осмотическое давление. Далее мы будем рассматривать их в применении к растворам *нелетучих* веществ, т.е. давление пара которых над раствором пренебрежимо мало.

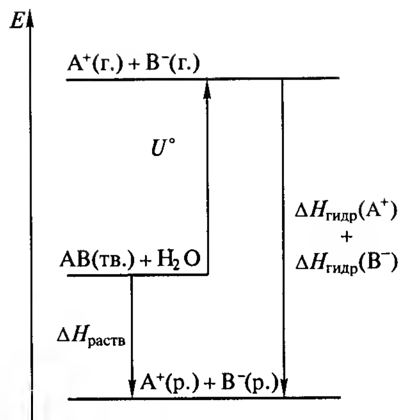


Рис. 1.45. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая растворение кристаллических веществ

Растворимостью называют способность данного вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора при определенной температуре и давлении. На T—x-диаграмме растворимость описывается линией ликвидуса (см. рис. 1.44), что соответствует равновесию А(тв.) ⇄ А(р.). В соответствии с законами термодинамики (уравнения (1.32), (1.35)) растворимость определяется величиной ΔG° растворения:

$$\Delta G^\circ_{\text{раств}} = \Delta H^\circ_{\text{раств}} - T\Delta S^\circ_{\text{раств}}.$$

При растворении твердых веществ энтропия, как правило, увеличивается ($\Delta S^\circ_{\text{раств}} > 0$), так как возрастает неупорядоченность системы. Поэтому на величину и знак $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$, а следовательно, и на величину растворимости в целом значительное влияние оказывает изменение энтальпии. Для кристаллических веществ $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ можно иллюстрировать энтальпийными диаграммами (рис. 1.45). Как видно из рисунка, $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ зависит от соотношения величины энергии кристаллической решетки (U°) и от суммы энтальпий гидратации ионов. Чем выше энергия кристаллической решетки и меньше энергия гидратации, тем больше величина $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ и, соответственно, $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$ и тем ниже растворимость. Для ионных кристаллов: $U^\circ \sim 1/(r_+ + r_-)$ (см. подразд. 4.3), а $\Delta H_{\text{гидр}} \sim (1/r_+ + 1/r_-)$. Мате-

Таблица 1.16

Растворимость галогенидов щелочных металлов (г на 100 г воды)

Ионы	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,3	4,1	95	300	565
Cl	78	36	34	91	186
I	165	179	144	152	78

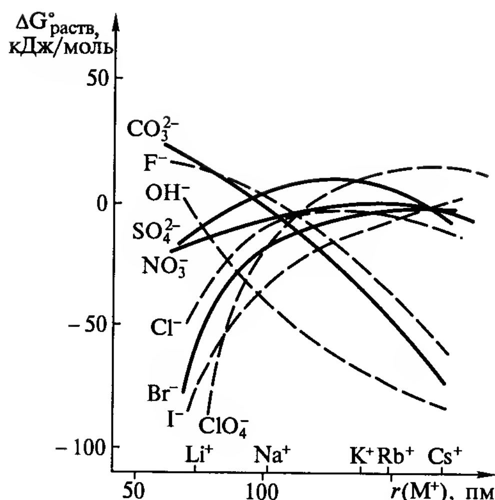


Рис. 1.46. Зависимость энергии Гиббса растворения ($\Delta G^\circ_{раств}$) некоторых солей щелочных металлов от радиуса иона

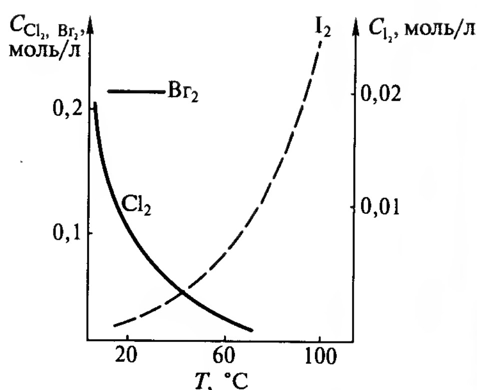


Рис. 1.47. Температурная зависимость растворимости галогенов в воде

матически можно показать, что наименьшую растворимость имеют кристаллы, у которых радиусы аниона и катиона близки ($r_+ \approx r_-$). Так, среди галогенидов щелочных металлов наименьшая растворимость наблюдается у фторида лития (среди фторидов), у хлоридов натрия и калия (среди хлоридов) и у иодида цезия (среди иодидов) (табл. 1.16 и рис. 1.46). Для щелочноземельных металлов из карбонатов наименее растворим карбонат кальция, а из сульфатов — сульфат бария.

Отметим, что в большинстве случаев при растворении газов $\Delta S^\circ_{раств} < 0$, а $\Delta H^\circ_{раств} > 0$. Растворимость газов обычно уменьшается с увеличением температуры и понижением давления. На рис. 1.47 представлены изменения растворимости галогенов (Cl_2, Br_2, I_2) в воде при увеличении температуры[1]. Как видно из рисунка, растворимость газообразного хлора уменьшается при повышении температуры, что характерно для газов. Растворимость кристаллического иода увеличивается с увеличением температуры — это объясняется эндотермичностью процесса растворения из-за энергетических затрат на разрушение кристаллической решетки. Растворимость жидкого брома в воде мало зависит от температуры. На растворимость различных веществ существенное влияние оказывает природа растворителя. Неполярные вещества лучше растворяются в неполярных растворителях. Так, растворимость иода в CCl_4 в 85 раз больше, чем в воде. Распределение растворенного иода между двумя несмешивающимися растворителями определяется константой равновесия:

$$I_2(\text{водн.}) \rightleftarrows I_2(CCl_4);\quad K = \frac{[I_2(CCl_4)]}{[I_2(\text{водн.})]}. \qquad (1.50)$$

[1] При растворении галогенов в воде происходит их частичное диспропорционирование, однако константа равновесия этих реакций настолько незначительна, что в данном случае этот процесс не учитывается.

Эта величина, называемая *коэффициентом распределения*, не зависит от концентрации. На этом основан метод экстракции, используемый для разделения и очистки веществ.

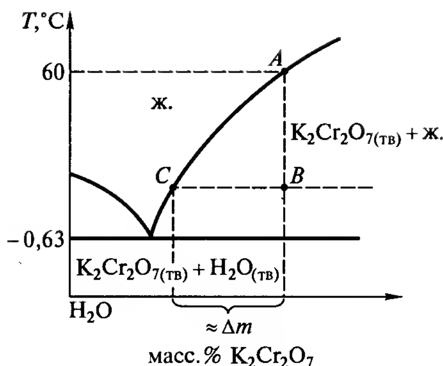


Рис. 1.48. Фрагмент *T*—*x*-диаграммы $H_2O—K_2Cr_2O_7$ к примеру 1.14

Пример 1.14. Для очистки дихромата калия от незначительного количества сульфата калия методом перекристаллизации был приготовлен насыщенный при 60 °С раствор $K_2Cr_2O_7$ в 100 мл воды. Затем этот раствор охладили до 0 °С. Растворимость $K_2Cr_2O_7$ при 60 °С равна 31,2 г, а при 0 °С — 4,43 г на 100 г раствора. Какое максимальное количество соли можно получить в этом случае? Укажите на схематической *T*—*x*-диаграмме $K_2Cr_2O_7—H_2O$ фигуративные точки, отвечающие началу и концу описанного процесса. На чем основано использование метода перекристаллизации для очистки веществ от растворимых примесей?

Решение. При 60 °С в 100 г воды растворяется 31,2 · 100 : 68,8 = 45,4 г $K_2Cr_2O_7$. На *T*—*x*-диаграмме насыщенный при этой температуре раствор соответствует точке *A*, лежащей на линии ликвидуса (рис. 1.48). При 0 °С в 100 г воды (ее количество неизменно) растворено 4,43 · 100 : 95,57 = 4,63 г дихромата калия. Следовательно, в осадок выпало 40,8 г соли. При 0 °С мы имеем гетерогенную смесь (точка *B*), содержащую $K_2Cr_2O_7$ и насыщенный раствор (точка *C*). Очистка от растворимых примесей возможна, так как раствор остается ненасыщенным по отношению к примеси, и она полностью остается в растворе.

1.5.2. Коллигативные свойства растворов

Рассмотрим равновесия, связанные с фазовыми переходами растворителя (тип 2, см. рис. 1.44):

$$B(р.) \rightleftarrows B(г.) \text{ и } B(р.) \rightleftarrows B(тв.).$$

Понижение давления пара. Равновесное давление пара над раствором определяется *законом Рауля*:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P_B}{P_B^0} = x_A \qquad (1.51)$$

Это уравнение справедливо для *идеальных растворов*, т. е. растворов, в которых нет предпочтения при взаимодействии между частицами растворителя и растворенного вещества[1]. Строго говоря, ни один реальный раствор не удовлетворяет критерию идеальности, однако с достаточной степенью достоверности закон Рауля можно применять к очень разбавленным растворам.

На рис. 1.49, *а* изображена *P*—*T*-диаграмма воды, на которой нанесены линии зависимости давления пара воды над растворами различной концентра-

[1] См. также подразд. 1.3.3: $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{BA}$.

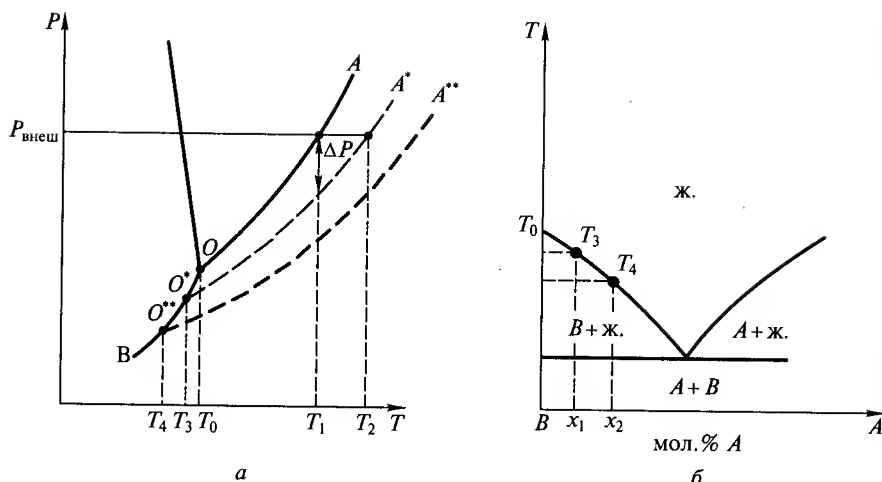


Рис. 1.49. *P—T-* (*а*) и *T—x-* (*б*) диаграммы, иллюстрирующие закон Рауля (T_0, T_3, T_4 — температуры замерзания; T_1, T_2 — температуры кипения)

ции. Можно сказать, что это проекции линий пара, т.е. зависимости $P_B = f(T)$, *P—T—x*-диаграммы системы А—В для x = const на плоскость, соответствующую чистому компоненту В. Линия *O—A* соответствует давлению пара над чистой водой, а линия $O^*—A^*$ — давлению пара воды над раствором с мольной долей растворенных частиц, равной x_1. Согласно закону Рауля, при одной и той же температуре давление пара над раствором меньше на величину ΔP. При увеличении концентрации растворенного вещества ($x_2 > x_1$) давление продолжает понижаться — линия $O^{**}—A^{**}$ лежит ниже линии $O^*—A^*$.

Повышение температуры кипения; понижение температуры замерзания. Из графика (см. рис. 1.49, *а*) также видно, что температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя. Под температурой кипения подразумевается та температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Поэтому она различна: для чистой воды — это температура T_1, а для раствора — T_2.

Для разбавленных растворов при понижении температуры ниже линии ликвидуса (рис. 1.49, *б*) первым начинает кристаллизоваться чистый растворитель (в данном случае лед). Это происходит тогда, когда давление пара над раствором станет равно насыщенному пару надо льдом (линия *O—B*). Температура начала кристаллизации для раствора состава x_1 соответствует температуре T_3, а для состава x_2 — T_4. При увеличении концентрации растворенного вещества температура замерзания уменьшается, что хорошо видно как на *T—x*-диаграмме (см. рис. 1.49, *б*), так и на *P—T*-диаграмме (рис. 1.49, *а*).

Таким образом, *повышение температуры кипения* раствора и *понижение температуры замерзания* по сравнению с чистым растворителем, является следствием закона Рауля. Математически эти изменения температуры можно рассчитать по формулам

$$\Delta T_{зам} = Km; \qquad (1.52)$$

$$\Delta T_{кип} = Em, \qquad (1.53)$$

где m — *моляльная* концентрация растворенного вещества (количество молей этого вещества в 1000 г растворителя); K — криоскопическая константа; E — эбулиоскопическая константа. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы характеризуют растворитель и не зависят от природы растворенного вещества. В табл. 1.17 приведены константы для наиболее часто используемых растворителей.

Таблица 1.17

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{кип}$, °C	E	$T_{пл}$, °C	K
Вода, H_2O	100	0,52	0	1,86
Бензол, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, $CHCl_3$	61,7	3,63	−63,5	4,70
Сероуглерод, CS_2	46,2	2,34	−111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, CCl_4	76,5	5,03	−23	30

Термодинамический вывод закона Рауля. Величину понижения давления пара растворителя над раствором (формула (1.51)) можно рассчитать из уравнения

$$\Delta G = \bar{G}_B(\text{р.}) - \bar{G}_B(\text{г.}) = 0,$$

выражающего условие равновесия В(р.) $\rightleftarrows$ В(г.).

Учитывая, что $\bar{G}_B(\text{г.}) = \bar{G}_B(\text{г.}) + RT\ln p_B$, а $\bar{G}_B(\text{р.}) = \bar{G}^\circ_B(\text{ж.}) + RT\ln x_B$, можно получить:

$$\bar{G}^\circ_B(\text{г.}) - \bar{G}^\circ_B(\text{ж.}) = RT\ln p_B - RT\ln x_B.$$

Так как для чистого растворителя (см. подразд. 1.3.2)

$$\Delta G^\circ = \bar{G}^\circ_B(\text{г.}) - \bar{G}^\circ_B(\text{ж.}) = RT\ln p^\circ_B,$$

где p° — давление пара чистого растворителя при данной температуре, получаем:

$$RT\ln p_В - RT\ln x_В = RT\ln p^\circ_В.$$

Заменив $x_В = 1 - x_А$, где $x_А$ — мольная доля растворенного вещества, предыдущее выражение преобразуется в

$$RT\ln(p_В/p^\circ_В) = RT\ln(1 - x_А).$$

Следовательно, $p_В/p^\circ_В = 1 - x_А$ или $(p^\circ_В - p_В)/p^\circ_В = x_А$, а это и есть формула (1.51).

Осмотическое давление. Еще одним коллигативным свойством раствора является осмотическое давление. Это свойство трудно иллюстрировать фазовой диаграммой, но оно также связано с условием равновесия между чистым растворителем и раствором. Если в сосуд с растворителем внести емкость с раствором, отделенным от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (непроницаемой для молекул растворенного вещества и проницаемой лишь

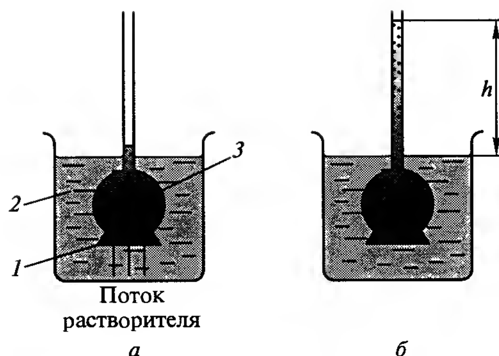


Рис. 1.50. Опыт, иллюстрирующий осмос:

а — начало эксперимента; *1* — полупроницаемая мембрана; *2* — вода; *3* — концентрированный раствор; *б* — конец эксперимента; *h* — высота столба жидкости, соответствующего осмотическому давлению

для молекул растворителя), то из-за разности мольных энергий Гиббса (химических потенциалов) растворителя в этих сосудах:

$$\bar{G}_B(\text{р.}) < \bar{G}_B(\text{ж.}) \qquad (1.54)$$

молекулы растворителя будут переходить в раствор (рис. 1.50). Это явление называется *осмосом*. Осмос можно подавить, если создать в сосуде с раствором избыточное давление (на рисунке — это давление столба раствора *h*).

Величина давления, которую надо создать, чтобы предотвратить диффузию растворителя через полупроницаемую перегородку, называют осмотическим давлением (π).

При малых концентрациях растворенного вещества, т. е. в условиях, близких к идеальным растворам, осмотическое давление определяется *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = CRT, \qquad (1.55)$$

где C — мольная концентрация растворенного вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Явление осмоса играет исключительно важную роль в жизнедеятельности различных биологических объектов, так как стенки клеток являются как раз

Определенне молекулярных масс нелетучнх веществ на основе коллигативных свойств. Поскольку коллигативные свойства растворов не зависят от природы растворенного вещества, эбулиоскопию (определение температуры кипения растворов), криоскопию (определение температуры замерзания растворов), осмотическое давление и давление насыщенного пара растворителя можно использовать для определения молекулярных масс различных веществ. Рассмотрим возможности этого метода на примере криоскопии. Например, известно, что раствор 0,1155 г белого фосфора в 19,03 г бензола замерзает при 5,15 °С. Для чистого бензола $T_{пл}$ = 5,4 °С, а K = 5,1. На основании этих данных можно определить состав молекулы белого фосфора. Используя формулу (1.52) и определение моляльности раствора, можно получить следующее выражение:

$$\Delta T_{зам} = K(1000 \cdot a)/(M \cdot b),$$

где K — криоскопическая постоянная; a — масса растворенного вещества; b — масса растворителя; M — молярная масса растворенного вещества.

Подставляя данные эксперимента в эту формулу, получим:

$$5{,}4 - 5{,}15 = 5{,}1(1000 \cdot 0{,}1155)/(M \cdot 19{,}03)$$

Следовательно, M — молярная масса белого фосфора равна 123,8 г-моль. Поскольку атомная масса фосфора равна 30,9, то молекула белого фосфора имеет состав P_4.

полупроницаемыми перегородками. В неорганической химии примером осмоса может служить формирование «неорганического сада» при внесении кристаллов солей переходных металлов в раствор силиката натрия, где образовавшаяся в начале процесса корка гидроксидов и силикатов служит полупроницаемой мембраной.

Все приведенные выше законы, как уже подчеркивалось, справедливы только для идеальных растворов. Однако их можно использовать и для реальных растворов, введя поправку на неидеальность. Эта поправка называется *изотоническим коэффициентом* (i) и равна отношению реально наблюдаемой величины того или иного свойства к рассчитанной при условии идеальности раствора:

$$\pi_{\text{реал}}/\pi_{\text{ид}} = \Delta T_{\text{зам. реал}}/\Delta T_{\text{зам. ид}} = \Delta T_{\text{кип. реал}}/\Delta T_{\text{кип. ид}} = \Delta P_{\text{реал}}/\Delta P_{\text{ид}} = i. \quad (1.56)$$

Это отклонение может быть вызвано как взаимодействием частиц в растворе, так и распадом растворенного вещества на ионы. То, что для многих растворов электролитов величина $i > 1$, является прямым доказательством электролитической диссоциации.

Пример 1.15. Определите, в каком объеме воды следует растворить 1 моль сахара, чтобы получить раствор, изотоничный 0,1М раствору хлорида натрия, кажущаяся степень диссоциации которого равна 0,9.

Решение. Изотоничность растворов означает, что они имеют одинаковые осмотические давления, одинаковое понижение давления пара над раствором и другие коллигативные свойства. Для 0,1М раствора NaCl осмотическое давление можно определить по формуле $\pi_1 = iC_1RT$, а для сахара — по формуле $\pi_2 = C_2RT$. Следовательно, растворы изотоничны ($\pi_1 = \pi_2$), если $iC_1 = C_2$. Для электролита, распадающегося на 2 иона, $i = 1 + \alpha$ (уравнение (1.59)), и в данном случае $i = 1,9$. Концентрация сахара должна быть равна 0,19 моль/л. Это возможно, если 1 моль растворен в 5,26 л воды (при плотности раствора, равной 1 г/мл).

1.5.3. Электролитическая диссоциация

До сих пор при обсуждении свойств растворов мы не обращали внимания на процессы, которые происходят с веществом при его растворении, а ограничивались лишь констатацией того, что в растворе есть некоторые абстрактные «частицы». В действительности, при растворении молекулы растворителя взаимодействуют с молекулами растворенного вещества, образуя сольваты. В частности, при растворении могут образовываться ионы. Например, при растворении под действием растворителя (воды) ионы Na^+ и Cl^-, существовавшие в ионном кристалле NaCl, переходят в раствор в виде сольватированных (гидратированных) ионов, которые обозначают Na^+(р.) и Cl^-(р.). Также ионы образуются за счет взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя. Например, при растворении HCl в воде образуются гидратированные ионы H_3O^+(р.) и Cl^-(р.).

Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называют *электролитической диссоциацией.*

Одной из основных характеристик электролитической диссоциации является *степень диссоциации* (α), которая равна отношению числа распавшихся на ионы молекул к общему количеству молекул растворенного вещества.

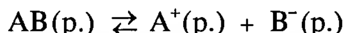
Степень диссоциации зависит: а) от природы растворенного вещества; б) природы растворителя (его диэлектрической проницаемости и полярно-

сти); в) концентрации раствора (чем меньше концентрация, тем больше степень диссоциации); г) температуры; д) наличия одноименного иона. Например, для уксусной кислоты

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

при добавлении ацетат-ионов (CH_3COO^-) положение равновесия смещается влево, в сторону образования недиссоциированных молекул CH_3COOH.

Поскольку процесс электролитической диссоциации обратим, в растворе устанавливается равновесие:



$$AB(р.) \rightleftarrows A^+(р.) + B^-(р.)$$

Его характеризуют константой равновесия, называемой в данном случае *константой диссоциации* $K_{дисс}$:

$$K = K_{дисс} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \qquad (1.57)$$

По степени диссоциации электролиты подразделяют на сильные и слабые. *Слабыми* считают электролиты, которые при концентрации около 0,1М имеют $\alpha < 0{,}03$. *Сильные* электролиты почти полностью диссоциируют на ионы, для них $\alpha > 0{,}3$. Однако отличия сильных и слабых электролитов проявляются не только в этом.

Слабые электролиты. В растворах слабых электролитов кроме ионов присутствуют также и недиссоциированные молекулы. Поэтому, в отличие от сильных электролитов, для них можно определить константу диссоциации, которая, как известно, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации и является главной характеристикой относительной силы или слабости электролита. Для слабых электролитов $K_{дисс} < 10^{-4}$. Степень диссоциации (α) и константа равновесия ($K_{дисс}$) для электролитов, распадающихся на два иона, связаны соотношением:

$$K_{дисс} = C\alpha^2/(1 - \alpha), \qquad (1.58)$$

где C — общая концентрация электролита (моль/л). Для разбавленных растворов слабых электролитов можно с достаточной точностью пользоваться концентрациями, а не активностями.

Экспериментально степень диссоциации легче всего определить двумя способами:

1) по значению изотонического коэффициента i, при условии, что отклонение от идеальности связано только с диссоциацией. Если молекула электролита распадается на n ионов, то при общей концентрации C количество частиц в растворе будет равно $(1 - \alpha)C + n\alpha C$, а изотонический коэффициент можно получить, разделив эту величину на C. Отсюда:

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1); \qquad (1.59)$$

2) по молярной (или эквивалентной) электропроводности λ. Степень диссоциации равна отношению молярной электропроводности при данной концентрации к молярной электропроводности бесконечно разбавленного раствора λ_∞:

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty. \qquad (1.60)$$

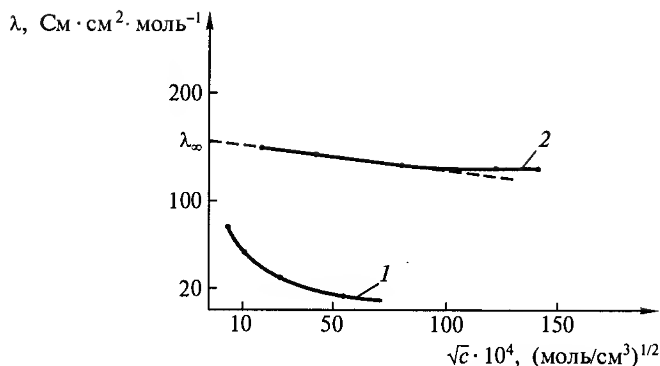


Рис. 1.51. Зависимость молярной электропроводности от концентрации растворов для слабых (*1*) и сильных (*2*) электролитов

Зависимость мольной электропроводности от концентрации (рис. 1.51) иллюстрирует важное отличие сильных электролитов от слабых. Так, при низких концентрациях молярная проводимость сильных электролитов пропорциональна квадратному корню из концентрации и выражается эмпирическим уравнением Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C}. \tag{1.61}$$

Слабые электролиты не подчиняются этому уравнению.

Сильные электролиты. Растворы сильных электролитов не содержат недиссоциированных молекул, а процессы ассоциации приводят к образованию гидратированных ионов и ионных пар, поэтому понятие константы диссоциации к этим растворам не применимо. Однако расчет степени диссоциации по молярной электропроводности или коллигативным свойствам показывает, что $\alpha < 1$. Эта величина называется *кажущейся степенью диссоциации* ($\alpha_{каж}$). Причина ее отличия от единицы связана с достаточно сильным кулоновским взаимодействием как ионов с растворителем, так и ионных пар между собой, что приводит к заметному торможению движения ионов в электрическом поле.

Из-за сильного взаимодействия ионов в растворе при термодинамическом описании системы вместо концентраций необходимо пользоваться *активностями* (a):

$$\alpha = \gamma C, \tag{1.62}$$

где γ — коэффициент активности — мера различия реального и идеального растворов, т.е. взаимодействия частиц в растворе. (При $C \to 0$, $\gamma \to 1$, $a \to C$.) Коэффициент активности тем больше, чем больше ионов в растворе, поэтому он зависит от величины, называемой *ионной силой раствора* (I):

$$I = \frac{1}{2}\sum_i C_i z_i^2, \tag{1.63}$$

где C — концентрация; z — заряд всех ионов в растворе.

Согласно теории разбавленных растворов Дебая—Хюккеля коэффициент активности связан с ионной силой уравнением:

$$-\lg\gamma = Az^2\sqrt{I}, \tag{1.64}$$

Таблица 1.18

Примеры сильных и слабых электролитов в водных растворах

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4	H_2S, HCN, HNO_2, H_2SO_3, HClO, H_2CO_3 и органические кислоты
Основания	KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	растворимые: NH_3, амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов ($Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$)
Соли	NaCl, $Ca(NO_3)_2$ — почти все соли, в том числе и комплексные: $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows (Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$	$HgCl_2$; комплексные ионы, например: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} +$ $+ 4NH_3$
Основные характеристики	Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{каж}$), активность (a), коэффициент активности (γ), ионная сила раствора (I)	Степень диссоциации (α), константа диссоциации ($K_{дисс}$), концентрация (C), при больших концентрациях — активность (a)

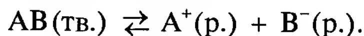
где A — коэффициент, характеризующий растворитель (для воды $A = 0,5$ при 298 K).

Так, например, для 0,01M раствора NaCl ионная сила раствора равна 0,01, коэффициент активности $\gamma = 0,89$, а при большей концентрации NaCl степень взаимодействия увеличится и в 0,1M растворе $\gamma = 0,69$.

В табл. 1.18 приведены примеры сильных и слабых электролитов в водных растворах и основные параметры, которые характеризуют такие растворы.

Произведение растворимости. Одним из специфических равновесий, которые возможны в водных растворах, является равновесие твердого плохо растворимого вещества, которое при растворении образует ионы, т. е. является сильным электролитом.

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита можно записать следующим образом:



$$AB(тв.) \rightleftarrows A^+(р.) + B^-(р.).$$

Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB_{тв}}} = C_{A^+} C_{B^-} = ПР_{AB} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.65)$$

В этом уравнении преобразования сделаны в предположении, что $a_{AB} = 1$, $a_{(ионов)} = C$, так как $C \ll 1$. Используя уравнение изотермы химической реакции (1.31) для этого равновесия, можно определить условия выпадения и растворения осадка, если C' — концентрации ионов в растворе:

Растворение происходит самопроизвольно: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln(C'_{A+}C'_{B-}) < 0$

$\Delta G = -RT\ln ПР + RT\ln(C'_{A+}C'_{B-}) < 0$

Условие выпадения осадка: $C'_{A+}C'_{B-} > ПР$

Условие растворения осадка: $C'_{A+}C'_{B-} < ПР$

Пример 1.16. Растворимость сульфата кальция в воде равна 1,06 г/л. Какова растворимость этого соединения в 0,1М растворе сульфата калия?

Решение. Сульфат кальция $CaSO_4$ — малорастворимое соединение, оно характеризуется произведением растворимости: ПР = $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$. В насыщенном растворе чистого сульфата кальция $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1{,}06/136 = 0{,}0078$ моль/л, так как $M(CaSO_4) = 136$ г/моль. Следовательно, ПР = $6{,}07 \cdot 10^{-5}$[1].

В растворе смеси сульфатов калия и кальция $[Ca^{2+}] \neq [SO_4^{2-}]$. Значение $[Ca^{2+}]$ соответствует растворенному сульфату кальция, а $[SO_4^{2-}]$ равно сумме концентраций сульфат-ионов, образованных в результате растворения как сульфата калия, так и сульфата кальция. При малой растворимости $CaSO_4$ можно считать, что $[SO_4^{2-}] = C(K_2SO_4) = 0{,}1$. Следовательно, $[Ca^{2+}]$ = ПР/$[SO_4^{2-}] = 6{,}07 \cdot 10^{-5}/0{,}1 = 6{,}07 \cdot 10^{-4}$, а растворимость $CaSO_4$ равна $8{,}25 \cdot 10^{-2}$ г/л. Введение в раствор одноименного иона понижает растворимость солей.

1.5.4. Кислотно-основные равновесия. Теории кислот и оснований

Множество реакций, проходящих без изменения степеней окисления элементов, относятся к кислотно-основным равновесиям. Их можно классифицировать по-разному: в зависимости от того, что мы понимаем под терминами «кислота» и «основание». Наиболее распространенные определения кислот и оснований приведены в табл. 1.19. Вопрос не в том, какая из этих концепций «правильная», а в том, насколько она подходит к конкретным условиям.

Поскольку наиболее распространенным растворителем, в котором проводят химические реакции, является вода, теория Аррениуса чаще всего используется в качестве первого приближения. Теория Бренстеда—Лоури позволяет

Таблица 1.19

Основные определения кислот и оснований

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- (NaOH и др.)
Бренстеда—Лоури	Донор протонов (NH_4^+, HCl, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3, OH^-, PO_4^{3-} и др.)
Лукса—Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3)
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3, Ag^+ и др.)	Донор электронной пары (NH_3, F^- и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

[1] Иногда мольная концентрация обозначается: $[x] \equiv C_x$.

расширить эти представления и, что очень важно, количественно описать кислотно-основные равновесия, причем при использовании воды в качестве растворителя эти расчеты полностью соответствуют теории Аррениуса. Поэтому остановимся более подробно на протолитической теории Бренстеда—Лоури.

Следует отметить, что свободные протоны H^+ не могут существовать в растворе. Диаметр протонов настолько мал (10^{-15} м), а электрическое поле вблизи них столь велико, что они притягивают любые молекулы, содержащие неподеленные электронные пары. Например, в водном растворе существует ион гидроксония (H_3O^+), образованный по реакции

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

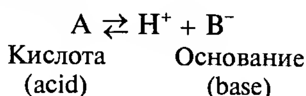
Эта реакция сопровождается значительным выделением энергии (1300 кДж/моль), что подтверждает невозможность существования негидратированного протона. Ион гидроксония присутствует в кристаллических решетках некоторых кислот (например, хлорной) в качестве катиона. В ионах гидроксония все три протона эквивалентны. В водном растворе частицы H_3O^+ способны гидратироваться дальше с образованием более сложных ионов, например, $H_9O_4^+$. В неводных растворителях протон также существует в форме ассоциатов: в аммиаке — NH_4^+, в этаноле — $C_2H_5OH_2^+$.

Теория Бренстеда—Лоури. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури как раз и основывается на том, что протон не может существовать в свободном виде. Основные положения этой теории сводятся к следующим утверждениям:

1. *Кислота* — это вещество, которое склонно отдавать протоны, т.е. служить их донором, а *основание* — акцептор протонов.

2. Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные частицы, так и ионы.

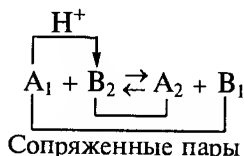
3. Каждой кислоте соответствует основание. Эти пары называются *сопряженными парами кислот и оснований*:



$$A \rightleftarrows H^+ + B^-$$

Кислота (acid) — Основание (base)

Данное равновесие не может характеризовать истинную реакцию, так как H^+ не существует независимо. Обязательно должна быть вторая пара сопряженных кислот и оснований:



Сопряженные пары

Примеры сопряженных пар кислот и оснований приведены ниже.

Сопряженная кислота	HCl	NH_4^+	H_2O	H_3O^+	H_2SO_4	HSO_4^-	$Al(H_2O)_6^{3+}$
Сопряженное основание	Cl^-	NH_3	OH^-	H_2O	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

Йоханнес Николаус Бренстед (1879—1947) — датский физикохимик. **Томас Мартин Лоури (1875—1936)** — английский химик. Независимо друг от друга практически одновременно сформулировали основные положения протолитической теории кислот и оснований. Бренстед, основные работы которого посвящены термодинамике растворов и кислотно-основному катализу, разработал детали и количественное описание протолитической теории. Основной областью научных интересов Лоури были оптически активные органические соединения.

С точки зрения теории Бренстеда—Лоури, кислотами являются гидратированные ионы металлов, так как вода, находящаяся во внутренней сфере таких ионов, может служить донором протонов.

Протолитическая теория позволяет с единых позиций описывать такие процессы как диссоциация в различных растворителях, автоионизация и гидролиз. Примеры равновесий, приведенные в табл. 1.20, свидетельствуют о том, что кислотно-основные свойства данного соединения зависят от свойств конкурирующей сопряженной пары. Так, в водной среде уксусная кислота является кислотой, а в серной кислоте — основанием.

Таблица 1.20

Примеры кислотно-основных равновесий

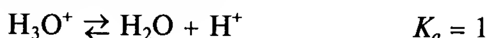
$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$	Примечание
$HCl + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$	Нейтрализация
$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ $NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$	Автоионизация (автопротолиз)
$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$ $H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-$ $H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	Диссоциация в различных растворителях
$H_2O + S^{2-} \rightleftarrows HS^- + OH^-$ $Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	Гидролиз

Количественной характеристикой силы кислоты является *константа кислотности* (K_a), т. е. константа равновесия реакции:

$$A \rightleftarrows B + H^+$$

$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[A]} \qquad (1.66)$$

Поскольку такое равновесие возможно лишь при наличии другой сопряженной пары, измерить абсолютное значение K_a нельзя. Можно только определить значение константы кислотности относительно какого-либо стандарта[1]. В качестве стандартного принимают равновесие:



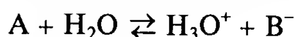
$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+ \qquad K_a = 1$$

Тогда для любого кислотно-основного процесса:

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$$

$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \qquad (1.67)$$

Следовательно, для любой кислоты A при взаимодействии с водой константы кислотности те же, что в теории Аррениуса, и соответствуют приведенным в справочной литературе (см. рис. 1.53 и табл. 1.21):



$$A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B^-$$

$$K = \frac{[H_3O^+][B]}{[H_2O][A]} = \frac{K_a}{K_{H_3O^+}} = K_a \qquad (1.68)$$

Для многоосновных кислот, которые могут последовательно отдавать несколько протонов, первая константа кислотности всегда больше последующих. Это связано с чисто электростатическим затруднением отрыва протона от отрицательно заряженного иона. Для оксокислот, у которых OH-группы присоединены к одному и тому же атому, pK_{a_2} обычно больше pK_{a_1} на 5. Например, для ортофосфорной кислоты значения pK_{a_i} равны 2,12; 7,21; 12,67 для $i = 1, 2, 3$ соответственно. Это означает, что в водной среде в зависимости от pH преобладают разные кислотно-основные равновесия. На рис. 1.52 изображено относительное содержание различных ионов ортофосфорной кислоты как функция pH, где x_i — доля данного иона в смеси. Например:

$$x_{HPO_4^{2-}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]}$$

Из графика видно, что при низких значениях pH доля иона PO_4^{3-} пренебрежимо мала, но этот ион начинает доминировать при pH > pK_{a_3}. Протонированные ионы преимущественно присутствуют в растворе, когда pH имеет значение, промежуточное между соответствующими pK_a.

---

[1] Заметьте аналогию с окислительно-восстановительными реакциями, где потенциал окислительно-восстановительной пары измеряется относительно стандартного водородного электрода.

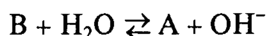
Таблица 1.21

Константы кислотности некоторых кислот

Кислота	Сопряженное основание (В)	pK_a	Кислота	Сопряженное основание (В)	pK_a
Иодоводородная HI	I^-	−11	Ион аммония NH_4^+	NH_3	9,25
Хлорная $HClO_4$	ClO_4^-	−10	Цианистоводородная HCN	CN^-	9,31
Бромоводородная HBr	Br^-	−9	Гидрокарбонат-ион HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,32
Хлороводородная HCl	Cl^-	−7	Хлорноватистая HClO	ClO^-	7,53
Серная H_2SO_4	HSO_4^-	−2	Гидросульфид-ион HS^-	S^{2-}	11,96
Ион гидроксония H_3O^+	H_2O	0	Гидрофосфат-ион HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12,67
Сернистая H_2SO_3	HSO_3^-	1,81	Вода H_2O	OH^-	14
Гидросульфат-ион HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,92	Ион железа(III)* $Fe(H_2O)^{3+}$	$Fe(OH)^{2+}$	2,13
Фосфорная H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2,12	Ион алюминия* $Al(H_2O)^{3+}$	$Al(OH)^{2+}$	5,14
Фтороводородная HF	F^-	3,45	Ион меди(II)* $Cu(H_2O)^{2+}$	$Cu(OH)^+$	7,53
Угольная H_2CO_3	HCO_3^-	6,37	Ион кальция* $Ca(H_2O)^{2+}$	$Ca(OH)^+$	12,6
Сероводородная H_2S	HS^-	7,04	Ион цинка* $Zn(H_2O)^{2+}$	$Zn(OH)^+$	9,6
Дигидрофосфат-ион $H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7,21	Ион железа(II)* $Fe(H_2O)^{2+}$	$Fe(OH)^+$	10,11
Борная $B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	9,14	Ион натрия* $Na(H_2O)^+$	Na(OH)	13,23
			Аммиак NH_3	NH_2^-	34

* В гидратированных ионах металлов указана только та молекула воды, которая теряет протон.

На рис. 1.53 представлено соотношение силы некоторых кислот по шкале pK_a. Сопряженные им основания располагаются по шкале pK_b. ***Константа основности*** (K_b) рассчитывается аналогично константе кислотности (см. формулу (1.68)):



$$B + H_2O \rightleftarrows A + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][A]}{[H_2O][B]} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{K_a} = \frac{K_w}{K_a} \qquad (1.69)$$

Другими словами, константа кислотности связана с константой основности сопряженного основания соотношением:

$$pK_a + pK_b = 14. \qquad (1.70)$$

Чем сильней сопряженная кислота, тем слабее сопряженное основание.

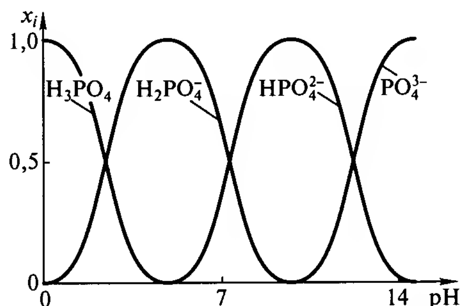


Рис. 1.52. Зависимость относительного содержания различных ионов ортофосфорной кислоты от pH

pK_a | pK_b

Сила кислот | Сила оснований

pK_a	Кислота	Основание	pK_b
	NH_3	NH_2^-	
30			
14	H_2O	OH^-	0
12,8	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
10,3	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
9,25	NH_4^+	NH_3	
7			pK_a = pK_b
6,4	H_2CO_3	HCO_3^-	
4,7	CH_3COOH	CH_3COO^-	
2	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	
0	H_3O^+	H_2O	14
−2	H_2SO_4	HSO_4^-	
−7	HCl	Cl^-	
−9	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COOH	
−10	$HClO_4$	ClO_4^-	
−11	HI	I^-	

H_2O | CH_3COOH

Рис. 1.53. Шкала относительной силы кислот и оснований

На рис. 1.53 выделена область между сопряженными парами H_3O^+/H_2O (pK_a = = 0) и H_2O/OH^- (pK_a = 14), т.е. константой кислотности и основности воды. Какую информацию можно почерпнуть из этого рисунка?

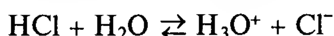
Во-первых, все кислоты, имеющие pK_a < 0, т.е. более сильные, чем H_3O^+, в водном растворе будут сильными кислотами. Для них реакции типа $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$ идут практически до конца ($K \gg 1$), и кислотные свойства таких растворов определяются исключительно свойствами H_3O^+. Например, ни один эксперимент, проводимый в водном растворе, не позволяет определить, какая из кислот — HBr или HI — является более сильной. Точно так же все основания, для которых pK_b < 0, в водном растворе являются очень сильными. Их свойства определяются свойствами ионов OH^-, поскольку сильное основание полностью протонируется водой, например:

$$KNH_2(\text{тв.}) + H_2O(\text{ж.}) = K^+(\text{р.}) + OH^-(\text{р.}) + NH_3(\text{р.})$$

Говорят, что по отношению к кислотам, более сильным, чем H_3O^+, и основаниям, более сильным, чем OH^-, вода оказывает *нивелирующее действие*, т.е. свойства таких растворов определяются поведением H_3O^+ или OH^-.

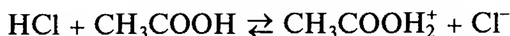
Во-вторых, кислоты и основания, для которых значения pK_a и pK_b находятся внутри интервала $0 < pK < 14$, вода является *дифференцирующим растворителем.* Вблизи оси $pK_a = pK_b$ кислота и сопряженное ей основание являются слабыми (H_2CO_3, H_2S, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$). Ниже этой оси располагаются кислоты средней силы (H_3PO_4, HSO_4^-, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$), а выше очень слабые кислоты и, соответственно, основания средней силы ($Ca(OH)^+$, PO_4^{3-}, $[Fe(OH)]^+$).

В-третьих, на основании диаграммы (см. рис. 1.53) можно определить, какой неводный растворитель может быть дифференцирующим по отношению к той или иной кислоте. Например, в области, ограниченной $K_a(CH_3COOH)$ и $K_b(CH_3COOH)$, 100%-я уксусная кислота является дифференцирующим растворителем для хлороводородной кислоты. В воде HCl является сильной кислотой, и реакция с растворителем идет практически до конца:



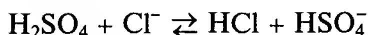
$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

В среде уксусной кислоты HCl — слабая кислота и реакция обратима, $K < 1$:



$$HCl + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

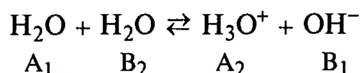
В среде серной кислоты HCl — очень слабая кислота, а ион Cl^- — сильное основание. До конца идет реакция:



$$H_2SO_4 + Cl^- \rightleftarrows HCl + HSO_4^-$$

Для сильных оснований дифференцирующим растворителем является аммиак или диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$.

Автопротолиз воды. Особо следует остановиться на равновесии автопротолиза воды:



$$\underset{A_1}{H_2O} + \underset{B_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{A_2}{H_3O^+} + \underset{B_1}{OH^-}$$

Термодинамическая константа равновесия[1] (активность воды равна единице, а активности ионов — их мольной концентрации) для этой реакции установлена экспериментально. При 298 К она составляет:

$$K = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (1.71)$$

Ее называют *ионным произведением воды* и обозначают символом K_w. С точки зрения протолитической теории (уравнение (1.68)) константа равновесия реакции автопротолиза равна константе кислотности воды $K_a(H_2O)$ (см. рис. 1.53).

На основании величины K_w определяется шкала pH:

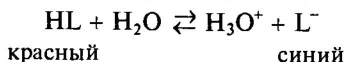
Нейтральный раствор	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 10^{-7}$ pH 7
Кислый раствор	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ pH < 7
Щелочной раствор	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ pH > 7

(Напомним, что $pK_a \equiv -\lg K_a$, $pH \equiv -\lg[H_3O^+]$.)

[1] Концентрационная константа диссоциации (с учетом концентрации чистой воды в 1 л) равна $1{,}86 \cdot 10^{-16}$.

Измерение pH. Чаще всего pH растворов измеряют при помощи кислотно-основных индикаторов либо потенциометрически. *Потенциометрия* основана на измерении ЭДС, возникающей между каким-либо электродом, чувствительным к концентрации H_3O^+ (например стеклянным), и электродом сравнения. Электродвижущую силу можно соотнести с величиной pH, и эти значения непосредственно считываются со шкалы прибора, называемого pH-метром.

В качестве кислотно-основных индикаторов обычно выступают слабые органические кислоты, у которых окраска молекулярной и анионной формы различны. Например, лакмус — слабая кислота, которую можно условно представить формулой HL, в растворе происходит диссоциация:



$$HL + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + L^-$$

красный синий

В кислой среде (при избытке ионов гидроксония) равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул, и окраска раствора красная. В щелочной среде (при избытке гидроксидных ионов) ионы H_3O^+ связываются с образованием молекул воды. Равновесие смещается вправо в сторону образования анионов, и раствор приобретает синюю окраску. Изменение окраски происходит в интервале pH от 6 до 8 (табл. 1.22). Различные индикаторы меняют окраску при разных значениях pH. Универсальный индикатор — это смесь индикаторов, которая постепенно изменяет окраску в широком интервале pH.

Таблица 1.22

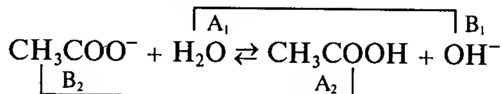
Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Окраска		pK_a	Интервал pH
	HL	L^-		
Тимоловый синий *	Красная	Желтая	1,5	1,2—2,8
Метиловый оранжевый	Красная	Желтая	3,7	3,2—4,4
Бромкрезоловый зеленый	Желтая	Синяя	4,7	3,8—5,4
Метиловый красный	Желтая	Красная	5,1	4,8—6,0
Бромтимоловый синий	Желтая	Синяя	7,0	6,0—7,6
Тимоловый синий**	Желтая	Синяя	8,9	8,0—9,6
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая	9,4	8,2—10,0

* Первая область перехода.
** Вторая область перехода.

Гидролиз. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури позволяет рассматривать процесс гидролиза солей как частный случай кислотно-основного равновесия. Напомним, что под *гидролизом* солей понимают обменное взаимодействие ионов с водой, в результате которого происходит изменение pH среды.

Гидролиз по аниону выражается уравнением типа:

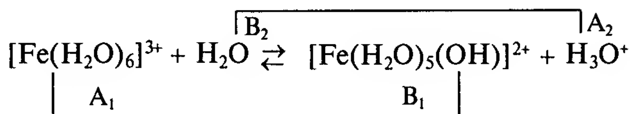


$$\underset{B_2}{CH_3COO^-} + \overset{A_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{A_2}{CH_3COOH} + \overset{B_1}{OH^-}$$

$$K_г = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_w/K_{a_2};\ pK_г = 14 - pK_a.$$

Константа гидролиза $K_г$ по сути дела является константой основности сопряженного основания CH_3COO^-.

Гидролиз по катиону выражается уравнением типа:



$$K_г = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_{a_1} = K_w/K_{b_1};\ pK_г = pK_a = 14 - pK_b.$$

В данном случае константа гидролиза — это константа кислотности сопряженной кислоты $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Диаграмма, приведенная на рис. 1.53, позволяет сделать выводы о полноте протекания гидролиза для кислот и оснований, находящихся внутри области дифференцирующего действия воды. Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз по аниону; чем слабее основание, тем сильнее гидролиз по катиону. Равновесие гидролиза почти всегда смещено влево: $K_г \ll 1$ (исключение составляют случаи, когда соли гидролизуются и по катиону, и по аниону, например Al_2S_3). Определить наличие гидролиза можно по изменению pH раствора.

Например, для расчета pH раствора ацетата натрия воспользуемся выражением константы гидролиза:

$$K_г = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}.$$

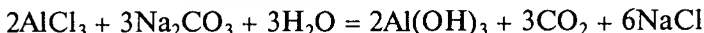
Считая концентрацию соли равной C, получаем:

$[OH^-]^2 = (C^- [OH^-]) \cdot (K_w/K_a)$, а при $[OH^-] \ll C$ можно полагать, что

$$2pOH = -\lg C + 14 - pK_a \text{ или } pH = 14 - pOH = 7 + {}^1/_2 pK_a + {}^1/_2 \lg C$$

Тогда для 0,01М раствора $NaCH_3COO$ pH = 7 + 2,38 − 1 = 8,38.

Гидролиз усиливается при разбавлении, нагревании или добавлении веществ, связывающих ионы OH^- (или H_3O^+). Например, при взаимодействии растворов хлорида алюминия и карбоната натрия происходит взаимное усиление гидролиза, и реакция идет до конца:



$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl$$

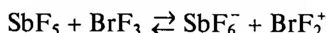
Корреляция между строеиием и силой кислот. Можно предсказать относительную силу кислот, основываясь на строении молекулы кислоты и природе центрального атома. Для бескислородных кислот HX (где X — галоген) и H_2X (где X — халькоген) сила кислоты тем выше, чем менее прочна связь X—H, т.е. чем больше радиус атома X. По этой причине в рядах HF—HCl—HBr—HI и H_2S—H_2Se—H_2Te сила кислот увеличивается. Для кислородных кислот состава $Э(OH)_nO_m$ сила кислот тем выше, чем больше величина m. (Правила Л. Полинга: (а) $pK_a = 8 - m$; (б) для многоосновных кислот при диссоциации каждого последующего протона pK_a увеличивается на 5.)

Теория сольво-систем. Теория Бренстеда—Лоури позволяет описывать процессы, протекающие только в протонных растворителях. Однако многие реакции, которые можно отнести к кислотно-основным равновесиям, проходят в апротонных растворителях: жидком SO_2, $SOCl_2$, BrF_3 и др. Эти вещества в жидком состоянии частично диссоциируют, например:

$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

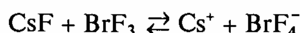
$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Согласно теории сольво-систем, *кислота* есть растворимое вещество, которое при диссоциации или в результате взаимодействия с растворителем образует катион, характерный для растворителя. *Основанием* называют вещество, которое в подобных случаях образует анион, характерный для растворителя. Например, при растворении SbF_5 в BrF_3 происходит реакция



$$SbF_5 + BrF_3 \rightleftarrows SbF_6^- + BrF_2^+$$

В данном случае пентафторид сурьмы является кислотой. В этом же растворителе CsF является основанием, так как при его растворении происходит реакция



$$CsF + BrF_3 \rightleftarrows Cs^+ + BrF_4^-$$

Согласно теории сольво-систем при реакции нейтрализации (взаимодействии кислоты и основания) происходит образование молекул растворителя:

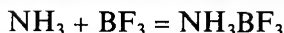
$$CsBrF_4 + [BrF_2]SbF_6 = CsSbF_6 + 2BrF_3$$

Эта теория также применима и к протонным растворителям. Очевидно, что в жидком аммиаке амиды являются основаниями, а соли аммония — кислотами.

$$NaNH_2 + NH_4Cl = NaCl + 2NH_3$$

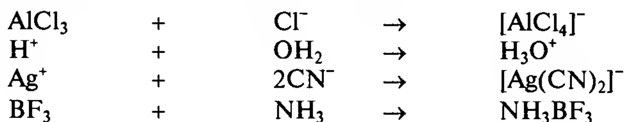
Основание Кислота Соль Растворитель

Теория Льюиса. Существует множество реакций, относящихся к кислотно-основным взаимодействиям, проходящим *без переноса протонов*, например:



$$NH_3 + BF_3 = NH_3BF_3$$

Для описания таких реакций наиболее общей является теория Льюиса, в соответствии с которой *кислота* — это вещество, способное присоединять электронную пару, а *основание* — вещество способное отдавать электронную пару. При этом образуется ковалентная связь:



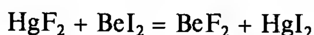
Кислота Льюиса		*Основание Льюиса*		
$AlCl_3$	+	Cl^-	→	$[AlCl_4]^-$
H^+	+	OH_2	→	H_3O^+
Ag^+	+	$2CN^-$	→	$[Ag(CN)_2]^-$
BF_3	+	NH_3	→	NH_3BF_3

Основаниями Льюиса могут быть частицы, имеющие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами, такие как :O, :N, :F, :Cl (OH^-, NH_3, F^-). Кислотами Льюиса могут быть координационно ненасыщенные частицы,

Теория мягких и жестких кислот и осиоваиий. Теория, разработанная Пирсоном (в отличие от теории Льюиса), постулирует, что связь между кислотой и основанием может быть и не ковалентной. Так, по Пирсону кислотно-основной реакцией является образование кристаллической решетки NaCl или PbS из соответствующих ионов. Основная идея этой теории базируется на представлениях о существовании мягких и жестких кислот и оснований. К жестким относятся частицы с реакционными центрами, обладающими мало деформируемой электронной структурой, а к мягким — имеющие структуру с высокой поляризуемостью. В терминах метода молекулярных орбиталей эти понятия имеют более точное и количественное описание (см. гл. 4).

	Кислоты	*Основания*
Мягкие	Cu^+, Ag^+, Hg^2, Tl^+, $SnCl_4$	I^-, S^{2-}, CN^- R_3P, Cl^-
Жесткие	H^+, Na^+, Ca^{2+}, BF_3, SiF_4	NH_3, F^-, OH^-, O^{2-}, SO_4^{2-}

Наиболее прочные соединения получаются при взаимодействии жестких кислот с жесткими основаниями и мягких кислот с мягкими основаниями. Например, реакция



$$HgF_2 + BeI_2 = BeF_2 + HgI_2$$

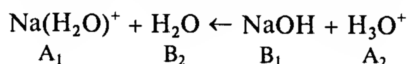
идет слева направо, ей соответствует изменение энтальпии $\Delta H = -397$ кДж.

имеющие в своем составе атомы с вакантными электронными орбиталями (H^+, Al в $AlCl_3$, Sb в SbF_5, B в BF_3). Однако теория Льюиса не позволяет проводить количественно оценки силы кислот и оснований.

Пример 1.17. Напишите все кислотно-основные равновесия, имеющие место в водном растворе $NaHSO_3$, и укажите сопряженные пары кислот и оснований.

Оцените значение pH раствора (<, >, = 7), если pK_a (HSO_3^-) = 7,2, а pK_a (H_2SO_3) = = 1,75.

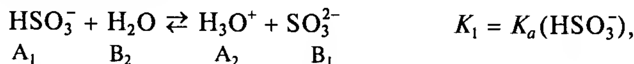
Решение. В растворе существуют ионы $Na(H_2O)^+$ и HSO_3^-. Согласно теории Бренстеда—Лоури, ион $Na(H_2O)^+$ является очень слабой кислотой и равновесие:



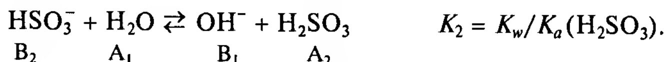
$$\underset{A_1}{Na(H_2O)^+} + \underset{B_2}{H_2O} \leftarrow \underset{B_1}{NaOH} + \underset{A_2}{H_3O^+}$$

полностью смещено влево.

Ион HSO_3^- может быть как основанием, так и кислотой, поэтому в водном растворе имеют место следующие равновесия:



$$\underset{A_1}{HSO_3^-} + \underset{B_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{A_2}{H_3O^+} + \underset{B_1}{SO_3^{2-}} \qquad K_1 = K_a(HSO_3^-),$$



$$\underset{B_2}{HSO_3^-} + \underset{A_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{B_1}{OH^-} + \underset{A_2}{H_2SO_3} \qquad K_2 = K_w/K_a(H_2SO_3).$$

Чтобы оценить значение pH, надо понять, какая из этих двух реакций идет в большей степени, так как первая увеличивает концентрацию ионов гидроксония в растворе, а вторая — концентрацию ионов гидроксила.

Сравним значения констант равновесия K_1 и K_2. По условию pK_1 = 7,2, а pK_2 = 14 – – 1,75 = 12,25. Следовательно, $K_1 > K_2$, в растворе преобладает первая реакция, что приводит к увеличению концентрации ионов гидроксония и, следовательно, среда является кислой: pH < 7.

Контрольные вопросы

1.40. При охлаждении до 20 °С насыщенного при 100 °С раствора выделилось 35,4 г KNO_3. Сколько было взято воды и соли, если известно, что растворимость соли на 100 г раствора составляет 71,1 г при 100° и 24,1 г при 20°.

1.41. Определите изменение энтальпии при растворении твердых LiF и LiI в воде, если энергии кристаллических решеток равны соответственно 1044,3 и 746,6 кДж/моль, а $\Delta H_{гидр}$ ионов равны –531,36 кДж/моль (Li^+); –485,34 кДж/моль (F^-); –280,33 кДж/моль (I^-). Какой вывод можно сделать о растворимости этих солей?

1.42. Почему водный раствор, в котором массовая доля NaCl составляет 0,86 %, называется физиологическим? Какой физиологической жидкости он изотоничен? Почему раны предпочитают промывать этим раствором, а не водой?

1.43. Давление пара над 4%-м раствором KCl и давление пара чистой воды при температуре 20 °С равны соответственно 2297 и 2338 Па. Найдите осмотическое давление раствора KCl при той же температуре, если его плотность равна 1,026 г/мл.

1.44. У какого из приведенных ниже растворов выделение льда произойдет при более высокой температуре: первый раствор содержит 22,5 г сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в 450 г воды, второй раствор содержит 3,0 г KCl ($\alpha = 0,78$) в 400 г воды?

1.45. В дистиллированной воде растворили 1,71 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ с образованием 100 мл раствора. Значение pH этого раствора равно 10;

а) напишите уравнение гидролиза в полной, ионной и сокращенно-ионной форме;

б) определите $K_a(HSO_3^-)$, при условии, что второй стадией гидролиза можно пренебречь.

в) определите, как изменится значение pH раствора при прибавлении к нему 0,755 г $CaCl_2$, если ПР($CaSO_3$) = $1,3 \cdot 10^{-8}$. Ответ подтвердите расчетом.

1.46. Определите значение pH, при котором под действием сероводорода начнется осаждение FeS (ПР = $3,4 \cdot 10^{-17}$) из 0,001 М раствора $FeSO_4$, если степень диссоциации соли равна 0,8. $K_a(H_2S) = 10^{-7}$; $K_a(HS^-) = 10^{-13}$; $[H_2S] = 0,1$ моль/л.

1.47. Рассчитайте, будет ли осаждаться $Mg(OH)_2$, (ПР = $6,8 \cdot 10^{-12}$), если к 0,01М раствору $MgCl_2$ добавить равный по объему: а) 0,01М раствор $NH_3 \cdot H_2O$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$; б) раствор, содержащий 0,01 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ и 0,1 моль/л NH_4Cl.

1.48. Используя данные табл. 1.21, оцените значение pH (>, <, = 7) 0,01М растворов гидро- и дигидрофосфата натрия.

1.49. Как изменяется сила кислот в рядах (а) $HClO$—$HClO_3$—$HClO_4$; (б) $HClO_4$—$HBrO_4$—H_5IO_6; (в) H_3PO_4—H_2SO_4—$HClO_4$?

1.50. В качестве неводного растворителя иногда используется серная кислота. Напишите уравнение реакции, выражающей диссоциацию азотной кислоты в среде серной кислоты.

Глава 2
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая термодинамика, основные положения которой рассмотрены в предыдущей главе, позволяет определить *принципиальную возможность* протекания процессов. Для этого необходимо знать только начальное и конечное состояния системы. Скорости реакций, а также отдельные промежуточные стадии взаимодействия реагентов не являются предметом термодинамического исследования. Принципиальная возможность протекания химической реакции еще не означает, что она идет на самом деле. Классическим примером может служить окисление органических веществ, которое термодинамически возможно даже при низких температурах. Если бы эти процессы происходили с заметной скоростью в обычных условиях окружающей среды, то был бы невозможен сам факт существования живых организмов.

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени. На основании этих исследований возможно оптимизировать химические процессы, а также изучать их *механизм*, т. е. определять последовательность промежуточных стадий.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Поскольку химическая реакция — это процесс, при котором происходит разрыв существующих химических связей и образование новых, то для осуществления такого процесса необходимо:

- столкновение реагирующих частиц (атомов, молекул, ионов);
- наличие у этих частиц достаточного запаса энергии;
- оптимальное расположение частиц относительно друг друга в пространстве.

Столкновение двух или более частиц, обладающих достаточно большой энергией, позволяет преодолеть взаимное отталкивание электронов и обеспечить необходимую для взаимодействия степень контакта. При этом происходит химическая реакция.

Скорость химической реакции определяется числом соударений (элементарных актов реакции), приводящих к химическому превращению в единице объема в единицу времени.

Рассмотрим элементарные процессы взаимодействия молекулы H_2 с атомом Br, расположенными вдоль одной прямой: H—H—Br.

При уменьшении расстояния между атомами сначала преобладают силы отталкивания электронных оболочек частиц, и лишь после преодоления этих сил дальнейшее сближение приводит к образованию новых связей. На рис. 2.1, *а* представлена поверхность потенциальной энергии в зависимости от расстояний r(H—H) и r(H—Br). Потенциальная энергия выражена в кДж/моль. Пунктирная линия, проходящая по «ущелью», показывает *путь реакции*, а точка *2* — «перевал» — минимальную энергию системы, достаточную для прохождения реакции. Потенциальные диаграммы, подобные изображенной на рис. 2.1, *а*, доступны только для немногих систем. Поэтому для качественного объяснения зависимости энергии от пути реакции пользуются упрощенными графиками, аналогичными приведенному на рис. 2.1, *б*. Минимальную энергию, необходимую для протекания реакции, называют *энергией активации* $E_а$. Разница между

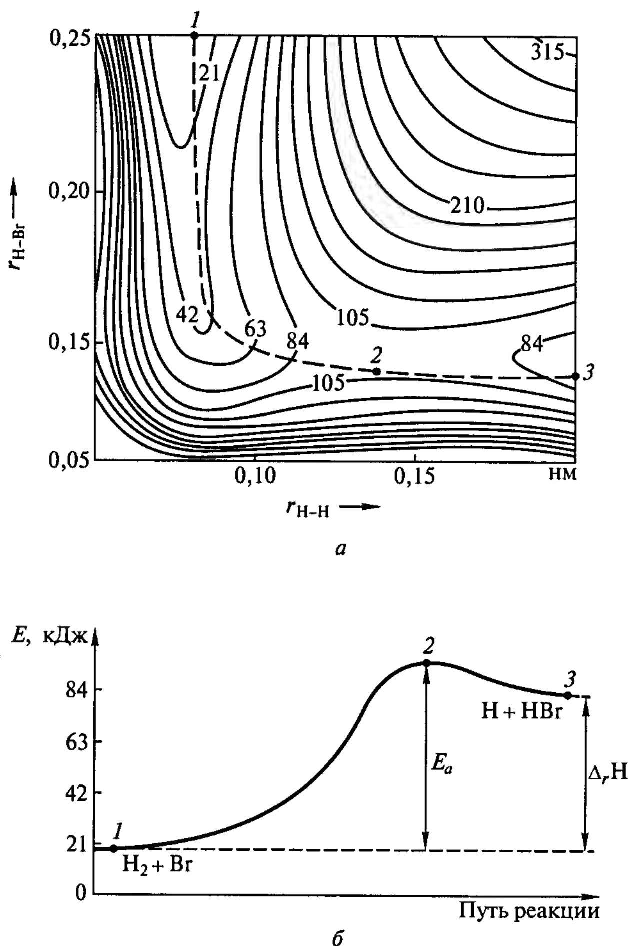
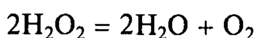


Рис. 2.1. Поверхность потенциальной энергии системы H_2 + Br (линии равной потенциальной энергии пронумерованы в кДж/моль) (*а*) и профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции (*б*):

1 — начальное состояние системы; *2* — переходное состояние; *3* — конечное состояние

энергией исходных и конечных продуктов соответствует изменению энтальпии реакции (ΔH).

На практике скорость реакции (во всяком случае, для гомогенных систем) определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Например, на рис. 2.2 изображена зависимость концентрации пероксида водорода от времени для реакции



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

За промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ концентрация пероксида водорода изменяется на величину $\Delta C = C_2 - C_1$. Скорость реакции v в этом промежутке времени можно рассчитать по формуле, которая называется *кинетическим уравнением*:

средняя скорость

$$v = -\Delta C/\Delta\tau, \tag{2.1}$$

мгновенная скорость

$$v = -\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau. \tag{2.2}$$

Знак минуса в правой части уравнения соответствует тому, что скорость процесса должна быть величиной положительной. Она может быть определена также по изменению количества кислорода, выделяющегося в единицу времени, причем:

$$v_{O_2} = \frac{\mathrm{d}C_{O_2}}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}C_{H_2O_2}}{2\mathrm{d}\tau}. \tag{2.3}$$

Скорость реакции не зависит от того, по какому веществу ее измеряют. Цифра «2» в знаменателе уравнения (2.3) соответствует стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции для H_2O_2.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ;
- температуры;

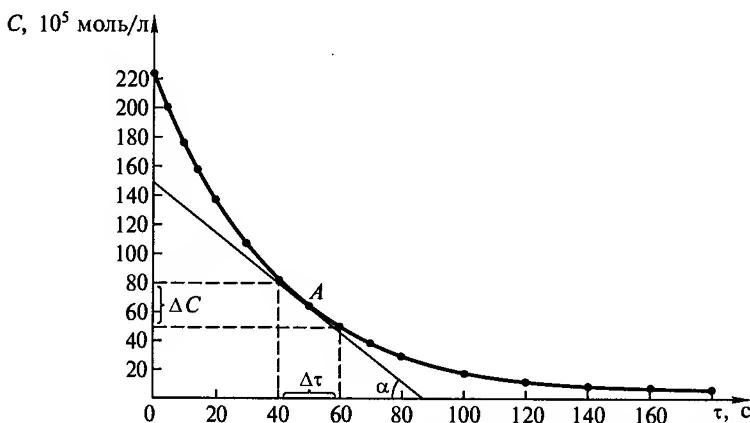


Рис. 2.2. Изменение концентрации H_2O_2 во времени (tgα — мгновенная скорость в точке A)

• наличия катализатора;
• величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций);
• прочих энергетических воздействий (светового, радиационного облучения и др.).

Важнейшее влияние на скорость химической реакции оказывает *концентрация* реагентов. Чем она выше, тем чаще происходят соударения реагирующих частиц, в том числе эффективные и тем выше скорость реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики — *законом действия масс*:

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени.

В общем виде для скорости реакции AB + C → A + BC выражается уравнением:

$$v = k[C]^m[AB]^n, \qquad (2.4)$$

где [C], [AB] — мольные концентрации реагентов, (моль/л); k — константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л; величины m и n (показатели степеней) определя-

Механизм взаимодействия H_2 и I_2. Долгое время считали, что реакция иода с водородом является бимолекулярной элементарной реакцией

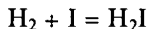
$$I_2 + H_2 = 2HI, \ v = k[H_2][I_2]$$

Однако позднее было высказано предположение, что эта реакция не является элементарной, а состоит из двух стадий:

а) обратимой диссоциации $I_2 \rightleftarrows 2I$, $K = [I]^2/[I_2]$;

б) тримолекулярного взаимодействия $H_2 + 2I = 2HI$, $v = k'[H_2][I]^2$ или с учетом константы равновесия $v = k'K[H_2][I_2]$.

Таким образом, два различных механизма реакции приводят к одному и тому же кинетическому уравнению. Чтобы проверить правильность предположения, реакционную смесь облучили светом с длиной волны 578 нм, вызывающим диссоциацию иода. Оказалось, что скорость реакции образования иода пропорциональна квадрату концентрации атомарного иода, что свидетельствует в пользу тримолекулярного механизма. Однако тримолекулярные реакции очень редки, и тримолекулярную стадию можно представить в виде двух бимолекулярных процессов:



$$H_2 + I = H_2I$$

$$H_2I + I = 2HI$$

В настоящее время данный механизм является общепринятым. Если первая из стадий протекает быстро и обратимо, то выражение для скорости будет таким же, как и для тримолекулярной реакции. Этот пример говорит о том, что никогда нельзя быть уверенным, что предполагаемый механизм верен. Можно лишь утверждать, что пока нет данных, опровергающих приведенные выводы о возможном механизме реакции.

ются экспериментально и далеко не всегда совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения химической реакции. Сумму коэффициентов $m + n$ называют *порядком реакции.*

Так, например, для реакции разложения пероксида водорода скорость реакции равна: $v = k[H_2O_2]^1$, т. е. соответствует реакции первого порядка, хотя в уравнение реакции разложения пероксида водорода H_2O_2 входит со стехиометрическим коэффициентом 2.

Часто исследуют изменение концентрации только одного компонента, и из этих данных получают значение *порядка реакции по данному реагенту*, т. е. только величину m или n в уравнении (2.4). Если скорость реакции не зависит от концентрации данного реагента, говорят, что порядок реакции по этому веществу равен нулю. Чаще всего это наблюдается при большом избытке одного из реагентов, когда он одновременно служит и растворителем. Например, реакция гидролиза сложного эфира имеет нулевой порядок по воде.

Только в том случае, если уравнение реакции соответствует элементарной стадии, m и n равны стехиометрическим коэффициентам. Разница между порядком реакции и стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции объясняется сложным механизмом химического взаимодействия. Практически любая химическая реакция состоит из нескольких элементарных стадий. Скорость реакции в целом будет определяться скоростью самой медленной стадии — *лимитирующей.*

Суммарное число частиц, участвующих в элементарном акте реакции, называют *молекулярностью.* Чаще всего встречаются мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Тримолекулярные реакции, хотя и известны, очень редки, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц весьма мала.

Порядок и молекулярность реакции — совершенно разные понятия, отражающие различие между полной стехиометрией реакции (суммарным уравнением) и ее механизмом. Если порядок реакции совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов, это еще ничего не говорит о механизме процесса.

Порядок реакции устанавливается экспериментально при обработке данных кинетических исследований и основан на решении кинетического уравнения:

$$-dC/d\tau = kC^n. \qquad (2.5)$$

Анализируя это уравнение, можно сделать вывод, что в зависимости от порядка реакции линейными являются графики в различных координатах (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Кинетические уравнения для реакций с различным порядком

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Координаты, в которых график зависимости $C(\tau)$ линеен
0	$-dC/d\tau = k$	$C - \tau$
1	$-dC/d\tau = kC$	$\ln C - \tau$
2	$-dC/d\tau = kC^2$	$1/C - \tau$
n	$-dC/d\tau = kC^n$	$1/C^{n-1} - \tau$

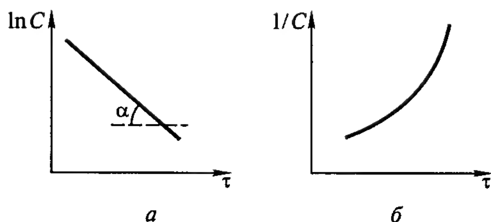


Рис. 2.3. График зависимости $C = f(\tau)$ для реакции разложения H_2O_2:
а — в координатах $\ln C - \tau$; *б* — $1/C - \tau$

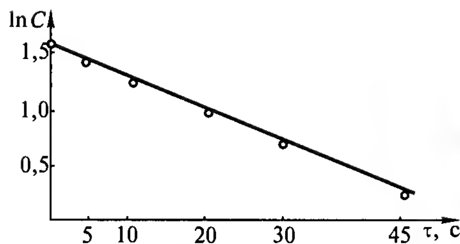


Рис. 2.4. График зависимости $\ln C - \tau$ (к примеру 2.1)

Обработав результаты эксперимента по разложению пероксида водорода (см. рис. 2.2) и построив графики в координатах $\ln C - \tau$ (рис. 2.3, *а*) и $1/C - \tau$ (рис. 2.3, *б*), убеждаемся, что это реакция 1-го порядка.

Величину константы скорости k можно определить как аналитически — из уравнения (2.5), так и графически — по величине наклона этих прямых ($\operatorname{tg} \alpha$) на графиках в соответствующих координатах. Константа скорости реакции зависит от температуры и природы реагирующих веществ.

Пример 2.1. В растворе, содержащем вещество А, происходит реакция, причем концентрация А уменьшается во времени следующим образом:

τ, с	0	5	10	20	30	45
C, моль/л	5	4,35	3,70	2,74	2,03	1,30

Определите порядок реакции по веществу А и константу скорости реакции.

Решение. Для определения порядка реакции надо убедиться, в каких координатах зависимость концентрации от времени имеет линейный характер: рассчитаем значения $\ln C$ и $1/C$.

τ, с	0	5	10	20	30	45
ln *C*	1,61	1,47	1,31	1,01	0,71	0,26
1/*C*	0,2	0,23	0,27	0,365	0,49	0,76

Как видно из расчетов, линейной является зависимость $\ln C$ от τ, следовательно, это реакция первого порядка. Константу скорости реакции можно получить, рассчитав тангенс угла наклона полученной прямой. Для нивелирования возможных ошибок эксперимента лучше определять эту величину графически (рис. 2.4): $k = \operatorname{tg} \alpha = 0{,}03\ \text{с}^{-1}$.

2.2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При повышении температуры скорость реакций, как правило, увеличивается. Это вызвано не столько возрастанием скорости движения молекул, сколько увеличением числа частиц, энергия которых превышает энергию активации. На рис. 2.5 изображено распределение частиц по энергиям при различных температурах. Энергия активации $E_а$ различных химических реакций колеблется от единиц до сотен кДж/моль, однако обычно она значительно превышает среднюю кинетическую энергию частиц. Только небольшая часть молекул обладает энергией, превышающей $E_а$ (заштрихованная область на рис. 2.5). При повыше-

нии температуры максимум кривой распределения смещается в область больших энергий, и кривая несколько сглаживается. Количество частиц, обладающих $E > E_а$, резко возрастает, что приводит к увеличению скорости реакции примерно в 2—4 раза при увеличении температуры на каждые десять градусов (*правило Вант-Гоффа*).

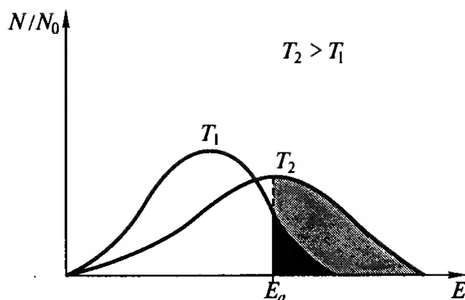


Рис. 2.5. Распределение частиц по энергиям для температур T_1 и T_2; $\frac{N}{N_0}$ — доля частиц с данной энергией E

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается *уравнением Аррениуса*:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_а}{RT}}. \qquad (2.6)$$

где $k_0 = Z_0 \cdot P$; Z_0 — число, пропорциональное количеству соударений, зависящее от массы и размера частиц, а P — стерический множитель, показывающий вероятность столкновений в направлении, которое благоприятно для перераспределения связей. Особенно этот фактор важен для больших разветвленных молекул.

Сванте Аррениус (1859—1927). Шведский физикохимик, основные работы которого посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций.

Он получил Нобелевскую премию по химии в 1903 году за создание теории электролитической диссоциации. Также им была разработана одна из наиболее известных теорий кислот и оснований. Однако, еще большую известность имеют его работы в области химической кинетики. С. Аррениус высказал мысль, что реакционными являются не все, а только активные молекулы. Он ввел понятие энергии активации и вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры, носящее его имя.

Исследование температурных зависимостей скоростей химических реакций позволяет определить энергии активации[1]:

$$\ln k = \ln k_0 - E_а/(RT). \qquad (2.7)$$

Энергия активации определяется как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln k$—$1/T$.

Скорость элементарной реакции всегда увеличивается при возрастании температуры. Однако существуют реакции, скорость которых возрастает при охлаждении и, следовательно, энергия активации таких реакций, полученная из опыта ($E_{оп}$), отрицательна, что противоречит здравому смыслу. Это возможно

---

[1] Способ определения аналогичен расчету ΔH реакции по температурной зависимости константы равновесия (см. подразд. 1.2.5).

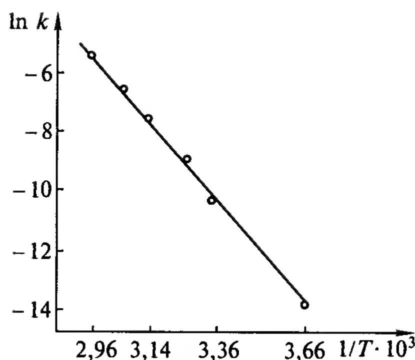
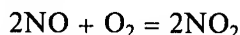


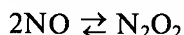
Рис. 2.6. График зависимости $\ln k - 1/T$ (к примеру 2.2)

лишь в тех случаях, когда механизм реакции не отвечает стехиометрическому уравнению. Например, скорость реакции



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

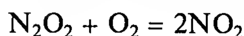
при уменьшении температуры возрастает и рассчитанная энергия активации равна –4,2 кДж/моль. Экспериментально доказано, что первой стадией этой реакции является образование малоустойчивого димера:



$$2NO \rightleftarrows N_2O_2$$

$$\Delta H = -16 \text{ кДж}, \ [N_2O_2] = K[NO]^2$$

Вторая стадия, определяющая скорость реакции, — окисление димера:



$$N_2O_2 + O_2 = 2NO_2$$

Скорость этой реакции равна:

$$v = kK[NO]^2[O_2]$$

Учитывая, что $K = \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-\Delta H/RT)$, температурная зависимость наблюдаемой константы k' скорости реакции выражается уравнением:

$$k' = kK = k_0 \cdot \exp(-E_а/RT) \exp(-\Delta H/RT).$$

Другими словами, истинная энергия активации второй стадии реакции равна:

$$E_а = E_{оп} - \Delta H = 11{,}8 \text{ кДж}.$$

Эта реакция, которую долгое время в соответствии с кинетическим уравнением считали тримолекулярной, на самом деле является бимолекулярной, а ее скорость возрастает с понижением температуры, так как концентрация димера увеличивается при охлаждении (для реакции димеризации $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$).

Пример 2.2. Температурная зависимость константы скорости реакции

$$N_2O_5 = 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

характеризуется следующими экспериментальными данными:

T, K	273	298	308	318	328	338
k, $с^{-1}$	$7{,}78 \cdot 10^{-7}$	$3{,}46 \cdot 10^{-5}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	$4{,}87 \cdot 10^{-3}$

Определите энергию активации.

Решение. Для определения энергии активации надо построить график зависимости константы скорости от температуры в координатах ($\ln k$—$1/T$). Сначала определим координаты точек:

$1/T$	$3{,}66 \cdot 10^{-3}$	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$	$3{,}25 \cdot 10^{-3}$	$3{,}14 \cdot 10^{-3}$	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$	–14,06	–10,27	–8,91	–7,60	–6,50	–5,32

На рис. 2.6 представлен график, построенный по этим данным. Точки достаточно хорошо ложатся на прямую, поэтому тангенс угла наклона можно рассчитать по любым двум точкам:

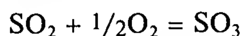
$$-E_а/R = (\Delta \ln k)/(\Delta 1/T) = (-14{,}06 + 5{,}32)/(3{,}66 - 2{,}96) \cdot 10^{-3} \text{ и } E_а = 103\,800 \text{ Дж/моль}.$$

2.3. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Одним из важнейших способов воздействия на скорость химических реакций является использование катализаторов. *Катализатор* — вещество, изменяющее скорость химической реакции и не расходующееся в процессе взаимодействия. Влияние катализатора на скорость химической реакции называют *катализом*. Катализатор специфически действует на определенные реакции и совершенно не влияет на другие.

В зависимости от фазового состояния реагирующих веществ и катализатора различают два вида катализа — *гомогенный* и *гетерогенный*. Если реагенты и катализатор находятся в одинаковом агрегатном состоянии и между ними нет поверхностей раздела, то катализ — гомогенный. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, одна из которых является катализатором. В табл. 2.2 приведены примеры некоторых каталитических реакций.

Детальный механизм действия катализатора очень сложен. Однако можно сказать, что в случае гомогенного катализа катализатор, взаимодействуя с реагентами, образует с ними промежуточные соединения (*интермедиаты*). В итоге величина энергии активации реакции с участием катализатора оказывается ниже энергии активации такой же реакции при его отсутствии. Практически реакция идет по другому пути (рис. 2.7). Например, окисление оксида серы(IV) без катализатора (рис. 2.7, *а*) и с катализатором (рис. 2.7, *б*) происходит по разным механизмам. Без катализатора:



$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$$

Эта реакция имеет энергию активации E_{a_1}, в то время как в присутствии катализатора реализуется серия превращений, каждое из которых характеризуется своим значением E_a. Сначала происходит взаимодействие катализатора (NO) с кислородом: $NO + {}^1/_2O_2 = NO_2$ (E_{a_2}). Затем промежуточный продукт (NO_2) взаимодействует с оксидом серы(IV): $NO_2 + SO_2 = SO_3 + NO$ (E_{a_3}).
В этом случае катализатор выступает в роли переносчика окислителя.

В каталитическом процессе E_{a_2} и $E_{a_3} \ll E_{a_1}$. Уменьшение E_a соответствует значительному увеличению числа частиц, обладающих энергией, превышающей энергию активации, и приводит к возрастанию скорости реакции.

Таблица 2.2

Примеры гомогенного и гетерогенного катализа

Реакция	Катализатор	
	гомогенный	гетерогенный
SO_2(г.) + $^1/_2O_2$(г.) = SO_3(г.)	NO (г.)	V_2O_5(тв.)
H_2O_2(ж.) = H_2O (ж.) + $^1/_2O_2$(г.)	$K_2Cr_2O_7$(р.)	MnO_2(тв.)
RCOOH (р.) + R_1OH (р.) = $RCOOR_1$ (р.) + H_2O (ж.)	H_3O^+(р.)	—
C_2H_4(г.) + H_2(г.) = C_2H_6(г.)	—	Ni (тв.)

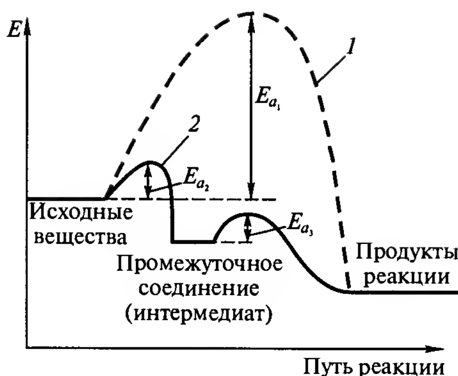


Рис. 2.7. Энергетическая диаграмма процесса без катализатора (*1*) и с катализатором (*2*)

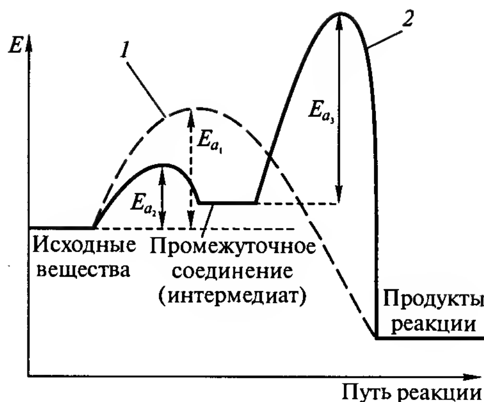


Рис. 2.8. Энергетическая диаграмма процесса без ингибитора (*1*) и с ингибитором (*2*)

При гетерогенном катализе снижение E_a достигается в результате адсорбции реагентов на поверхности катализатора, следствием чего является ослабление химических связей в адсорбированных молекулах. Например, при «дожигании» оксида углерода(II) выхлопных газов кислородом происходит адсорбция газов на поверхности платинового катализатора. Реакция адсорбированных молекул газов с ослабленными внутримолекулярными связями протекает с меньшей энергией активации, чем аналогичная реакция в газовой среде. Затем происходит десорбция образовавшихся молекул с поверхности катализатора.

Катализ играет важную роль и в биохимических процессах. В роли катализаторов там выступают ферменты — сложные белки.

Существуют вещества, которые, напротив, уменьшают скорость реакции, их называют *ингибиторами*. Они изменяют путь реакции (рис. 2.8), переводя исходные вещества в интермедиат (эта реакция имеет небольшую энергию активации $E_{a_2} \ll E_{a_1}$). Энергия активации процесса перехода промежуточного соединения в конечный продукт оказывается чрезвычайно большой ($E_{a_3} \gg E_{a_1}$), и такой процесс становится маловероятным. В результате интермедиат снова распадается с образованием исходных веществ.

Примером ингибитора для реакции разложения пероксида водорода может служить фосфорная кислота.

Пример 2.3. Фермент каталаза снижает энергию активации реакции разложения пероксида водорода с 75 кДж/моль до 21 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость реакции при $T = 298$ К?

Решение. Константа скорости реакции связана с величиной энергии активации уравнением (2.7). Отношение скоростей равно отношению констант:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{\frac{-E'_a}{RT}}}{e^{\frac{-E_a}{RT}}} = e^{\frac{(E_a - E'_a)}{RT}} = e^{\frac{75\,000 - 21\,000}{298 \cdot 8{,}31}} = e^{21{,}8} = 3{,}3 \cdot 10^9.$$

Катализатор ускоряет процесс разложения пероксида водорода примерно в миллиард раз.

2.4. МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Механизм химических реакций во многом зависит от электронного и геометрического строения молекул реагирующих веществ. Поэтому, имея общие представления о возможных механизмах реакций и строении молекул, можно сделать вывод, будет ли данное вещество инертным или лабильным[1]. Конечно, подчас бывает очень сложно или невозможно получить подтверждение выдвинутому предположению. Рассмотрим некоторые общие представления:

- о механизме разрыва связи;
- о бимолекулярном или мономолекулярном механизмах реакций замещения;
- о механизме окислительно-восстановительных реакций.

Связь между двумя атомами может разрываться по гомолитическому механизму, т. е. с образованием двух радикалов:

$$A{:}B \rightarrow A\cdot + \cdot B,$$

или гетеролитически — с образованием ионов:

$$A{:}B \rightarrow A^+ + {:}B^-.$$

Для гомолитического разрыва связи требуется энергия активации, близкая к величине энергии этой связи. При гетеролитическом механизме эта энергия еще больше, так как необходимы затраты на образование ионов. Поэтому в газовой фазе чаще проходят реакции с образованием радикалов, а в растворе, где велика энергия сольватации, — с образованием ионов. Примером процессов, проходящих по радикальному механизму, являются цепные реакции.

Цепные реакции. Это последовательные реакции, в которых появление промежуточной активной частицы (чаще всего радикала), вызывает цепь превращений исходных веществ. Примерами таких реакций могут служить реакции окисления молекулярным кислородом, взаимодействие водорода с галогенами, термическое разложение озона и оксидов хлора, реакции радиоактивного распада.

Любая цепная реакция состоит из трех стадий: зарождение, продолжение и обрыв цепи. На первой стадии образуются активные частицы, в результате взаимодействия молекул исходных веществ, внешнего воздействия (света) или специальных веществ — инициаторов свободных радикалов. На второй стадии продолжение цепи может быть *неразветвленным*, когда в каждом акте образуется столько же радикалов, или *разветвленным*, если в результате осуществления процесса число активных частиц возрастает (рис. 2.9).

И наконец, третья стадия — рекомбинация радикалов. Очень часто такие процессы проходят на стенках сосуда или с участием примесей. Поэтому отличительной особенностью цепных реакций является зависимость скорости от объема и формы реакционного сосуда. В табл. 2.3 приведены примеры различных стадий неразветвленной и разветвленной цепной реакции.

---

[1] С термодинамической точки зрения соединение может быть стабильным или нестабильным относительно какого-либо процесса, а по скорости превращения вещества делятся на *лабильные* — быстро взаимодействующие и *инертные* — реагирующие медленно.

Таблица 2.3

Примеры неразветвленной и разветвленной цепной реакции

Стадии цепных реакций	Неразветвленная реакция $H_2 + Br_2 = 2HBr$	Разветвленная реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
Зарождение цепи	$Br_2 \rightarrow 2\ Br\cdot$	$H_2 + O_2 \rightarrow 2\ \cdot OH$ $H_2 + O_2 \rightarrow H\cdot + \cdot HO_2$
Продолжение цепи	$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$ $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$	$\cdot OH + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$ Разветвление цепи: $H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot O\cdot + \cdot OH$ $\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + OH\cdot$
Обрыв цепи	$Br\cdot + Br\cdot + M^* \rightarrow Br_2$	$H\cdot + H\cdot + M \rightarrow H_2$

* M — третья частица или стенка сосуда.

Интересной особенностью цепных реакций является то, что они протекают очень бурно, порой со взрывом, не во всей области давлений и температур, а лишь в некотором их интервале. На рис. 2.10 приведены пределы воспламенения стехиометрической смеси H_2 и O_2 для определенной формы и материала сосуда. Гремучая смесь взрывается только при условиях (P, T), соответствующих точкам внутри полуострова воспламенения: ниже первого предела преобладает рекомбинация на стенках сосуда, а выше второго — рекомбинация в объеме и на примесях.

Чтобы понять, как строение молекул вещества влияет на его реакционную способность, рассмотрим процесс гидролиза тетрахлоридов углерода, кремния и олова:

$$ЭCl_4 + nH_2O = ЭO_2 \cdot xH_2O + 4HCl$$

Эта реакция термодинамически возможна ($\Delta_r G^\circ \ll 0$) для хлоридов всех трех элементов. Однако, если тетрахлорид углерода практически не взаимодействует с водой, тетрахлорид кремния мгновенно полностью гидролизуется даже

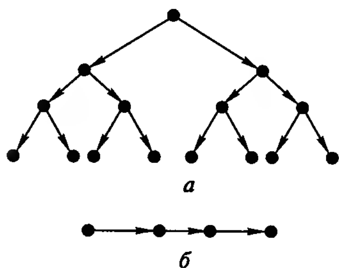


Рис. 2.9. Схема разветвленной (*а*) и неразветвленной (*б*) цепной реакции

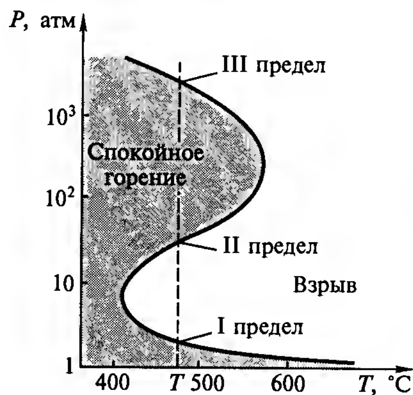
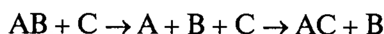


Рис. 2.10. Пределы воспламенения для реакции $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$

очень малым количеством воды, а тетрахлорид олова, хотя и взаимодействует подобно $SiCl_4$, но также может образовать твердые гидраты. Скорее всего это можно объяснить тем, что гидролиз тетрахлоридов кремния и олова идет по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения (S_N2), на первой стадии которого происходит присоединение воды к центральному атому:

$$H_2O + SiCl_4 \rightarrow [H_2O\text{---}SiCl_4] \rightarrow HO - SiCl_3 + HCl$$

Разница в поведении соединений олова и кремния обусловлена лишь различием энергий связи Э—О. В случае же углерода такой механизм взаимодействия невозможен, так как из-за малого размера атома углерода атака затруднена стерически, к тому же углерод не имеет подходящей по энергии свободной орбитали. Возможно, что при высоких температурах, когда гидролиз тетрахлорида углерода все же имеет место, механизм замещения является мономолекулярным процессом (S_N1). Схема реакции в общем виде может быть представлена уравнением:



$$AB + C \rightarrow A + B + C \rightarrow AC + B$$

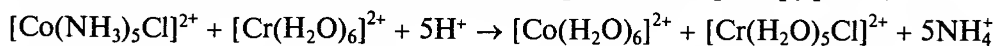
Примеры реакции замещения комплексных соединений и предсказание их лабильности или инертности будут рассмотрены в подразд. 4.7.4.

Рассмотрим механизмы элементарных окислительно-восстановительных процессов. Их можно подразделить на внешнесферные и внутрисферные. Внешнесферные процессы идут достаточно быстро без образования устойчивых мостиков. Примером служит реакция манганат-ионов с перманганат-ионами, содержащими меченый атом Mn*:

$$MnO_4^- + Mn^*O_4^{2-} \rightarrow Mn^*O_4^- + MnO_4^{2-}$$

Николай Николаевич Семенов (1896—1986). Русский физикохимик. В 30-е годы XX столетия разработал теорию разветвленных цепных реакций. Его основная работа «Цепные реакции» включала такие разделы, как: теоретические обоснования цепной теории, цепные реакции галогенов, цепные реакции окисления, цепные реакции разложения. В этой работе были рассмотрены многие реакции, в частности, образование HBr, фотохимическое разложение H_2O_2, окисление углеводородов. За цикл этих работ Н.Н. Семенов и С.Н. Хиншельвуд (Великобритания) в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии. Н.Н. Семенов являлся основателем и бессменным руководителем кафедры химической кинетики на химическом факультете МГУ.

Внутрисферные реакции протекают более медленно с образованием мостиков, через которые проходит перенос электронов. Например, реакция

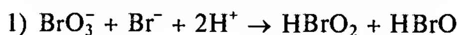


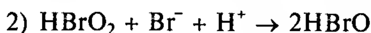
$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5H^+ \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_4^+$$

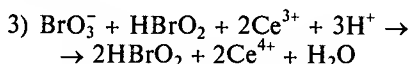
проходит через интермедиат $[(NH_3)_5Co...Cl...Cr(H_2O)_5]^{4+}$, содержащий одновременно атомы кобальта и хрома, соединенные атомом хлора.

Элементарные окислительно-восстановительные процессы можно разделить также по количеству передаваемых электронов на одноэлектронные и двух-

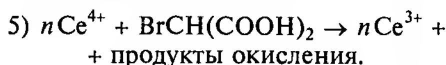
Колебательные реакции. Существуют химические реакции, при протекании которых происходит периодическое изменение концентраций реагирующих веществ. Наиболее известной колебательной реакцией является реакция Белоусова—Жаботинского, впервые исследованная в 60-х годах XX века. Эта реакция представляет собой каталитическое окисление малоновой кислоты бромат-ионом в присутствии Ce^{4+} в кислом водном растворе. Колебания концентраций заметны по периодическому исчезновению и появлению желтой окраски, вызванной ионами Ce^{4+}. Также периодически изменяются температура и концентрации других продуктов, являющихся интермедиатами (Br^-, Br_2) (рис. 2.11). Для объяснения колебательных изменений предложен механизм, включающий следующие стадии:


$$1)\ BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \rightarrow HBrO_2 + HBrO$$

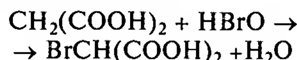

$$2)\ HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightarrow 2HBrO$$


$$3)\ BrO_3^- + HBrO_2 + 2Ce^{3+} + 3H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 2HBrO_2 + 2Ce^{4+} + H_2O$$

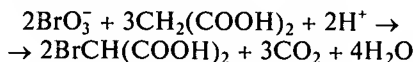
$$4)\ 2HBrO_2 \rightarrow BrO_3^- + HBrO + H^+$$


$$5)\ nCe^{4+} + BrCH(COOH)_2 \rightarrow nCe^{3+} +$$
$$+ \text{продукты окисления.}$$

Броммалоновая кислота образуется в результате реакции


$$CH_2(COOH)_2 + HBrO \rightarrow$$
$$\rightarrow BrCH(COOH)_2 + H_2O$$

Общее уравнение имеет вид:


$$2BrO_3^- + 3CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 2BrCH(COOH)_2 + 3CO_2 + 4H_2O$$

Это наиболее упрощенный вариант механизма. Более поздние модели включают до 22 стадий [19].

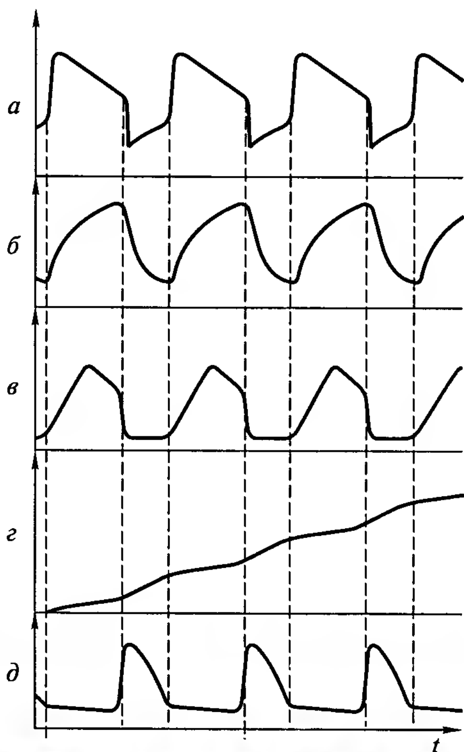
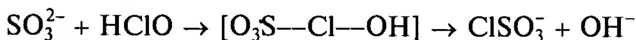
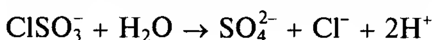


Рис. 2.11. Зависимость концентрации Br^- (*а*), Ce^{3+} (*б*), Br_2 (*в*), броммалоновой кислоты (*г*) и изменения температуры (ΔT) (*д*) от времени для колебательной реакции Белоусова—Жаботинского

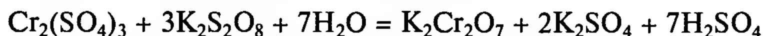
электронные. Двухэлектронный перенос, который чаще всего имеет место в химии *p*-элементов, происходит достаточно медленно и через мостиковые атомы, подобно реакции:


$$SO_3^{2-} + HClO \rightarrow [O_3S\text{—}Cl\text{—}OH] \rightarrow ClSO_3^- + OH^-$$

Последующей стадией является гидролиз хлорсульфат иона:


$$ClSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+$$

Если окислитель и восстановитель изменяют свою степень окисления по-разному, то такие реакции называют ***некомплементарными.*** Их механизм еще более сложен и включает несколько элементарных стадий. Примером такой реакции может служить окисление Cr(III) персульфат-ионом, который является очень сильным двухэлектронным окислителем:

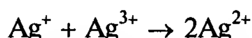


$$Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2S_2O_8 + 7H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2K_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Эта реакция очень медленная и катализируется ионами Ag^+. Возможный механизм взаимодействия — двухэлектронное окисление серебра

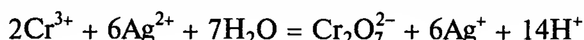
$$Ag^+ + S_2O_8^{2-} \rightarrow Ag^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

быстрая реакция



$$Ag^+ + Ag^{3+} \rightarrow 2Ag^{2+}$$

и, наконец, одноэлектронное окисление хрома(III) ионами Ag^{2+} [12]:



$$2Cr^{3+} + 6Ag^{2+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6Ag^+ + 14H^+$$

2.5. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

До сих пор наши рассуждения касались гомофазных реакций, для которых возможен непосредственный контакт отдельных молекул или ионов. Гораздо более сложными являются механизмы гетерофазных процессов, в которых особую роль играет ***площадь поверхности*** соприкосновения реагентов и свойства этой поверхности. При этом хотя бы одна из фаз может быть жидкой или газовой, или все реагенты являются твердыми веществами. Основные особенности твердофазных реакций сводятся к следующему:

- реакция происходит на поверхности раздела фаз;
- доставка реагирующих частиц в зону реакции затруднена;
- в процессе реакции происходит образование новой фазы.

Реагирующие частицы разделены в пространстве, и скорость их перемещения через слой твердофазного продукта (скорость диффузии), как правило, очень мала.

Таким образом, ***лимитирующей стадией твердофазных реакций чаще всего является диффузия реагентов в слое продукта***, разделяющем реагенты. Скорость диффузии ($dn/d\tau$) зависит от площади поверхности раздела (S) и градиента концентрации диффундирующего вещества в слое (dC/dX):

$$dn/d\tau = -DS(dC/dX), \qquad (2.8)$$

где X — толщина слоя; D — коэффициент диффузии, который зависит от температуры, природы диффундирующего вещества и свойств материала, через который проходит диффузия.

Коэффициенты диффузии различных атомов или ионов в твердой фазе чрезвычайно малы и находятся в пределах от 10^{-8} до 10^{-15} см^2/с. Следовательно, для увеличения скорости доставки реагентов в реакционную зону целесообразно:

- повысить температуру (коэффициент диффузии экспоненциально возрастает с ростом температуры);

• измельчить частицы реакционной смеси (чтобы уменьшить толщину слоя, разделяющего реагенты);

• использовать реагенты с повышенной реакционной способностью (наличие дефектов структуры увеличивает скорость диффузии на много порядков).

Скорость твердофазных реакций существенно зависит от особенностей структуры продукта взаимодействия — новой фазы. При ее образовании, с одной стороны, выделяется энергия (энергия связи), а с другой — тратится энергия на образование новой поверхности. Выделяющаяся энергия пропорциональна кубу линейного размера частиц, а энергия, затрачиваемая на образование поверхности, пропорциональна квадрату линейного размера частиц. Вследствие этого для очень маленьких частиц превалируют затраты энергии, связанные с необходимостью преодолеть некоторый энергетический барьер. Из-за этого лимитирующей стадией гетерофазной реакции может являться образование зародышей. Только после достижения определенного критического размера дальнейшее формирование новой фазы (укрупнение зародышей) идет самопроизвольно.

Характерный вид кинетической кривой твердофазной реакции (зависимость степени превращения (α) от времени) представлен на рис. 2.12. Стадия I — *индукционный период*, во время которого скорость реакции мала, соответствует начальному образованию зародышей. Стадия II соответствует процессу *роста зародышей* — это самый быстрый период реакции. Далее зародыши сливаются в непрерывный слой продукта, скорость реакции уменьшается, и с этого момента определяется *диффузией* реагентов через этот слой (стадия III).

Для того чтобы сократить индукционный период (увеличить скорость) в реакционную смесь иногда вводят мелкие кристаллики продукта реакции. Они выступают в роли зародышей, и процесс сразу начинается как бы со второй стадии. Уменьшения индукционного периода можно ожидать, если кристаллическая структура получающегося продукта аналогична структуре одного из реагентов (подробнее о строении твердого тела см. подразд. 4.7.4).

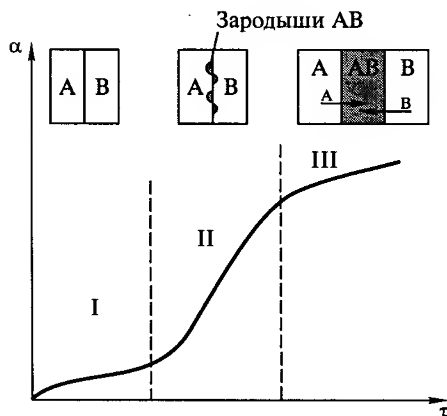


Рис. 2.12. Зависимость степени превращения α от времени для твердофазных реакций (I — индукционный период, II — рост зародышей, III — диффузионная область)

Пример 2.4. Предложите оптимальные условия синтеза магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$.

Решение. Возможно несколько вариантов синтеза. Если синтез проводить непосредственно из оксидов:

$$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$$

то:

а) в качестве исходного реагента следует использовать γ-Al_2O_3, имеющий структуру искаженной шпинели;

б) исходные вещества необходимо тщательно измельчить и спрессовать в таблетки;

в) температуру синтеза следует повысить до 1500 °С (диффузия становится ощутимой при температуре, составляющей $^2/_3 ... ^3/_4$ от температуры плавления продукта — *правило Таммана*);

г) для интенсификации процесса целесообразно проводить повторные циклы измельчения—прессования—отжига (при этом происходит уменьшение слоя продукта на частицах, затрудняющих диффузию реагентов).

Второй способ синтеза заключается в приготовлении очень тонкой смеси реагирующих веществ. Например, если смешать нитраты $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и нагреть, то они расплавятся в собственной кристаллизационной воде, и произойдет перемешивание «на молекулярном уровне». Полученный плав нитратов при температуре ~600 °С разлагается с образованием высокодисперсной, очень реакционноспособной смеси оксидов. Отжиг этой смеси при 1300 °С приводит к образованию шпинели за достаточно непродолжительное время.

Контрольные вопросы

2.1. Хлорид ртути(II) реагирует с оксалат-ионами в растворе по уравнению:

$$2HgCl_2 + C_2O_4^{2-} = 2Cl^{1-} + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$$

Используя приведенные ниже данные, определите: а) зависимость скорости реакции от концентрации реагентов; б) порядок реакции в целом и по каждому реагенту; в) константу скорости реакции; г) сравните полученные результаты со стехиометрическим уравнением и сделайте вывод.

Номер эксперимента	$C(HgCl_2)$, моль/л	$C(C_2O_4^{2-})$, моль/л	v, моль/(л · мин)
1	0,0836	0,202	$0,52 \cdot 10^{-4}$
2	0,0836	0,404	$2,08 \cdot 10^{-4}$
3	0,0418	0,404	$1,06 \cdot 10^{-4}$

2.2. Определите порядок по веществу А и константу скорости некоторой реакции, если содержание А изменяется со временем следующим образом:

τ, с	0	5	10	20	30	45
C_A, моль/л	2,5	2,41	2,33	2,16	2,00	1,74

2.3. К реакциям какого порядка относится радиоактивный распад? Период полураспада углерода ^{14}C равен 5570 годам. Сколько времени потребуется, чтобы содержание ^{14}C в образце уменьшилось на 0,5 %?

2.4. Используя приведенные ниже данные, определите энергию активации реакции.

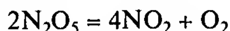
k	0,182	0,466	1,35	3,31	10,2	22,6
T, K	305,0	313,0	321,1	327,7	343, 6	353,0

Как изменится угол наклона кривых на графике ($\ln k$ — $1/T$) при переходе от реакций с малой энергией активации к реакциям с большей энергией активации?

2.5. Нарисуйте энергетическую диаграмму эндотермической реакции. Как соотносятся энергии прямой и обратной реакций?

2.6. Для растворения кубика NaCl с ребром 1 см в большом количестве воды при интенсивном перемешивании требуется 6 ч. Сколько времени необходимо для растворения в таких же условиях порошка, полученного измельчением этого образца на 10^{15} одинаковых кубиков?

2.7. Реакция разложения газообразного оксида азота(V)



$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

является реакцией первого порядка. Предполагаемый механизм этой реакции включает следующие процессы:

а) равновесие $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3$,

б) медленную реакцию $\dot{N}O_2 + \dot{N}O_3 = \dot{N}O_2 + O_2 + \dot{N}O$,

в) быструю реакцию $\dot{N}O + \dot{N}O_3 = 2NO_2$.

Докажите, что этот механизм не противоречит экспериментальным данным.

2.8. Объясните, почему никель плохо окисляется при низких температурах и довольно хорошо при высоких, а железо легко подвергается коррозии даже при комнатной температуре.

Глава 3
СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Изучение строения молекул и механизмов химических реакций с их участием невозможно без предварительного знакомства со строением атома. Современные представления об атоме основаны на законах квантовой механики. Ниже будут использованы некоторые положения современной физики, однако без строгих математических доказательств на чисто качественном уровне. Изучение строения атома позволило по-новому интерпретировать периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым, объяснить закономерности изменения свойств элементов и соединений в подгруппах и периодах.

3.1. СТРОЕНИЕ АТОМА

3.1.1. Современное представление о строении атома

Понятие атома было введено в глубокой древности. Естественно, модели строения атома изменялись с развитием естествознания в целом и физики в частности. Мы остановимся только на современном представлении, которое сложилось в начале XX в., когда были открыты элементарные частицы — составные части атома, а также разработаны основные положения квантовой механики, позволившей адекватно описать свойства микромира. *Атом* — химически неделимая, электронейтральная частица, состоящая из нуклонов (протонов, нейтронов) и электронов.

Таблица 3.1

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ*	Масса, а.е.м.	Масса,** г	Заряд***, e
Протон	${}^{1}_{1}p$	1,0073	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	${}^{0}_{1}n$	1,0087	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	e^{-}	0,00055	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$	–1
Позитрон	e^{+}	0,00055	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$	+1

* Верхний индекс обозначает массовое число, а нижний — заряд.

** В качестве атомной единицы массы принята $^1/_{12}$ массы атома изотопа ^{12}C.

*** Элементарный заряд $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

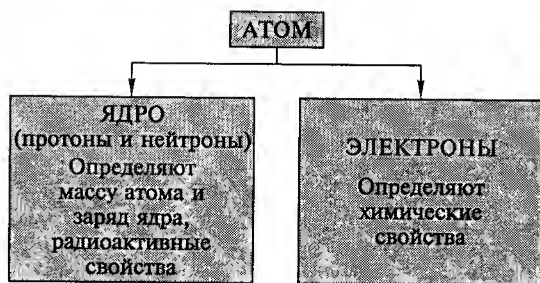


Рис. 3.1. Строение атома

Основные свойства (заряд и масса) этих частиц приведены в табл. 3.1. В действительности нуклоны не являются неделимыми, а, в свою очередь, состоят из кварков. Однако при химических взаимодействиях строение нуклонов не имеет значения. Кроме элементарных частиц существуют античастицы: электрону соответствует позитрон, кварку — антикварк, нейтрино — антинейтрино. Некоторые из них будут упомянуты при более подробном описании свойств ядра и радиоактивных превращений (см. разд. 3.1.4).

Протоны и нейтроны в атоме образуют положительно заряженное ядро. В нем сосредоточена практически вся масса атома.

Заряд ядра (Z) определяется числом протонов. Электроны в атоме занимают околоядерное пространство, которое в несколько тысяч раз превышает размер самого ядра (диаметр ядра порядка 10^{-12} см, а диаметр атома — 10^{-8} см). Заряд ядра, с точки зрения химии, является основной характеристикой атома, поскольку он определяет число электронов. Химические же свойства веществ зависят исключительно от электронной структуры составляющих их атомов (рис. 3.1).

Нильс Бор (1885—1962). Выдающийся датский физик, основоположник современной квантовой теории. Н. Бор создал первую квантовую модель строения атома, многие элементы которой вошли в современную квантовую теорию: уровни энергии, квантовые числа и т.д. Однако не меньшее значение имеет влияние Н. Бора на следующее поколение физиков, включая В. Гейзенберга, П. Дирака, В. Паули и Э. Ферми.

Химический элемент — это вид атомов, характеризующийся определенным зарядом ядра.

3.1.2. Электронное строение атома

Электронное строение атома определяется, в первую очередь, энергией электронов и вероятностью их нахождения в каждой точке пространства вблизи ядра. Для понимания поведения электронов в атоме вначале рассмотрим их описание на языке современной квантовой механики.

Во-первых, все микрочастицы, включая электроны, обладают свойствами, как частицы, так и волны (*корпускулярно — волновой дуализм*). Масса (m) любой частицы и ее скорость (v) связаны с длиной волны (λ) *уравнением де Бройля*:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \qquad (3.1)$$

где h — постоянная Планка ($6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с).

Масса и заряд электрона были определены еще в начале XX в., а доказательством волновых свойств электрона послужила дифракция при прохождении потока электронов через кристаллические вещества. Длина волны электрона, ускоренного в электрическом поле, соизмерима с расстоянием между атомами в кристалле, и поэтому по отношению к пучку электронов кристалл действует как дифракционная решетка.

Во-вторых, невозможно одновременно точно определить положение (координату) и импульс электрона (*принцип неопределенности Гейзенберга*). Погрешности в определении координаты (Δx) и импульса (Δmv) связаны соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} = 1{,}05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}. \qquad (3.2)$$

Например, при скорости 10^8 см/с и точности определения положения электрона 10^{-10} см неопределенность в скорости достигнет колоссальных значений порядка 10^9 см/с. В квантовой механике оперируют понятием вероятности нахождения электрона в данной точке пространства (dV).

В-третьих, энергия электромагнитного излучения (в том числе и электронов) изменяется не непрерывно, а порциями — *квантами*. Изменение энергии электрона от E_1 до E_2 сопровождается поглощением света с частотой (ν), определяемой *уравнением Планка*:

$$E_2 - E_1 = h\nu. \qquad (3.3)$$

Приведенные выше положения показывают, что движение электрона в атоме нельзя рассматривать как обычное перемещение, привычное для описания в рамках классической механики. В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил описывать движение микрочастиц с помощью уравнения, которое связывало энергию, координаты и *волновую функцию* (Ψ) — величину, характеризующую свойства квантовой системы. *Уравнение Шредингера* является фундаментальным уравнением квантовой механики:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}(E - U)\Psi = 0, \qquad (3.4)$$

где x, y, z — координаты частицы; E — ее полная энергия; U — потенциальная энергия; m — масса; h — постоянная Планка.

Квадрат волновой функции $|\Psi_{(x,y,z)}|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в некотором объеме, окружающем точку с координатами x, y, z. Эту величину называют также *электронной плотностью*.

Уравнение Шредингера точно решено только для атома водорода и водородоподобных ионов, т. е. для случая одного электрона, находящегося в сфери-

ческом поле ядра. Однако, нам интересен не столько математический вид уравнения, сколько информация, которую можно из него извлечь.

Поскольку волновая функция Ψ является ненаблюдаемой величиной, рассмотрим некую аналогию — поведение электрона в «потенциальном ящике», где волновую функцию можно сравнить с амплитудой стоячей волны (рис. 3.2). Решение волнового уравнения в данном случае имеет вид $\Psi = B\sin(n\pi x/a)$, а полная энергия:

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma},$$

где a и B — константы.

Таким образом, уравнение имеет несколько решений при различных значениях n (принимающего целочисленные значения от 1 до ∞). Эту величину называют *главным квантовым числом.*

При решении уравнения Шредингера для водородоподобного атома появляются еще два квантовых числа — *орбитальное* (l) и *магнитное* (m_l). Таким образом, вид волновой функции в декартовой системе координат (x, y, z) задается тремя *квантовыми числами* (n, l, m_l).

Так как водородоподобная система имеет сферическую симметрию, то волновые функции выражают через сферические координаты (r, θ, φ) (рис. 3.3):

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi),$$

где $R(r)$ — радиальная составляющая волновой функции, отвечающая за характер изменения электронной плотности по мере удаления от ядра; $Y(\theta, \varphi)$ — угловая составляющая, определяющая форму и ориентацию электронного облака.

Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет не менее 95 %, называется *атомной орбиталью.* Она характеризуется определенной формой и расстоянием от ядра. Каждая орбиталь (волновая функция) водородоподобной системы характеризуется тремя квантовыми числами (табл. 3.2 и рис. 3.4).

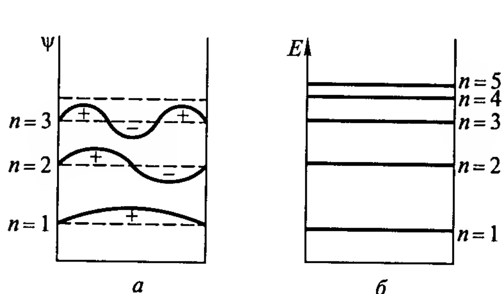


Рис. 3.2. Решение волнового уравнения для случая «электрон в потенциальном ящике»:

а — зависимость волновой функции от расстояния; *б* — энергия для разных значений *n*

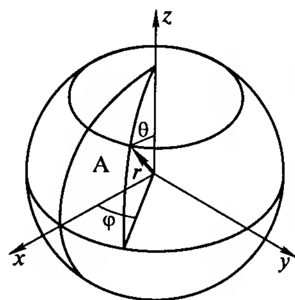


Рис. 3.3. Сферическая система координат (положение точки А в пространстве определяется расстоянием r и углами φ и θ)

Таблица 3.2

Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., (n - 1) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: l: 0 1 2 3 4 *s p d f g*
Магнитное (m_l)	$-l$, ..., 0, ..., l всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm{}^1/_2$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают ↑ или ↓

Кроме того, электрон в атоме имеет еще одну фундаментальную характеристику, не связанную со свойствами орбитали (и, следовательно, с уравнением Шреденгера) — собственный магнитный момент, или *спин* (m_s). У вектора спина может быть два направления по отношению к внешнему магнитному полю.

На рис. 3.4 показана форма *s*-, *p*- и *d*-орбиталей и одной из *f*-орбиталей, «+» или «–» означает знак волновой функции. Радиальное распределение электронной плотности представлено на рис. 3.5. 1*s*-, 2*p*-, 3*d*- и 4*f*-орбитали имеют один максимум на кривой распределения, а все другие — по несколько (n – 1) дополнительных максимумов. Количество максимумов возрастает с увеличением значения главного квантового числа. Так, например, 3*s*-орбиталь имеет три максимума, т.е. существует вероятность нахождения электрона ближе к ядру, чем на расстоянии r, соответствующем данной орбитали.

Состояние электрона в атоме полностью определяется четырьмя квантовыми числами, три из которых (n, l, m_l) характеризуют электронную орбиталь, а четвертое (m_s) — собственный магнитный момент электрона.

На рис. 3.6, *а* представлено распределение по энергиям орбиталей водородоподобного атома. Считают, что $E = 0$ имеет электрон, не связанный с ядром, что соответствует $n = \infty$. Чем ближе к ядру расположена орбиталь, тем более отрицательно значение ее энергии. По мере возрастания n разница в энергиях уровней уменьшается (сравните с рис. 3.1).

Однако в атоме обычно присутствуют не один, а несколько электронов. Чтобы учесть взаимодействие электронов друг с другом, вводится понятие *эффективного заряда ядра* ($Z_{эфф}$): на электрон внешнего уровня действует заряд,

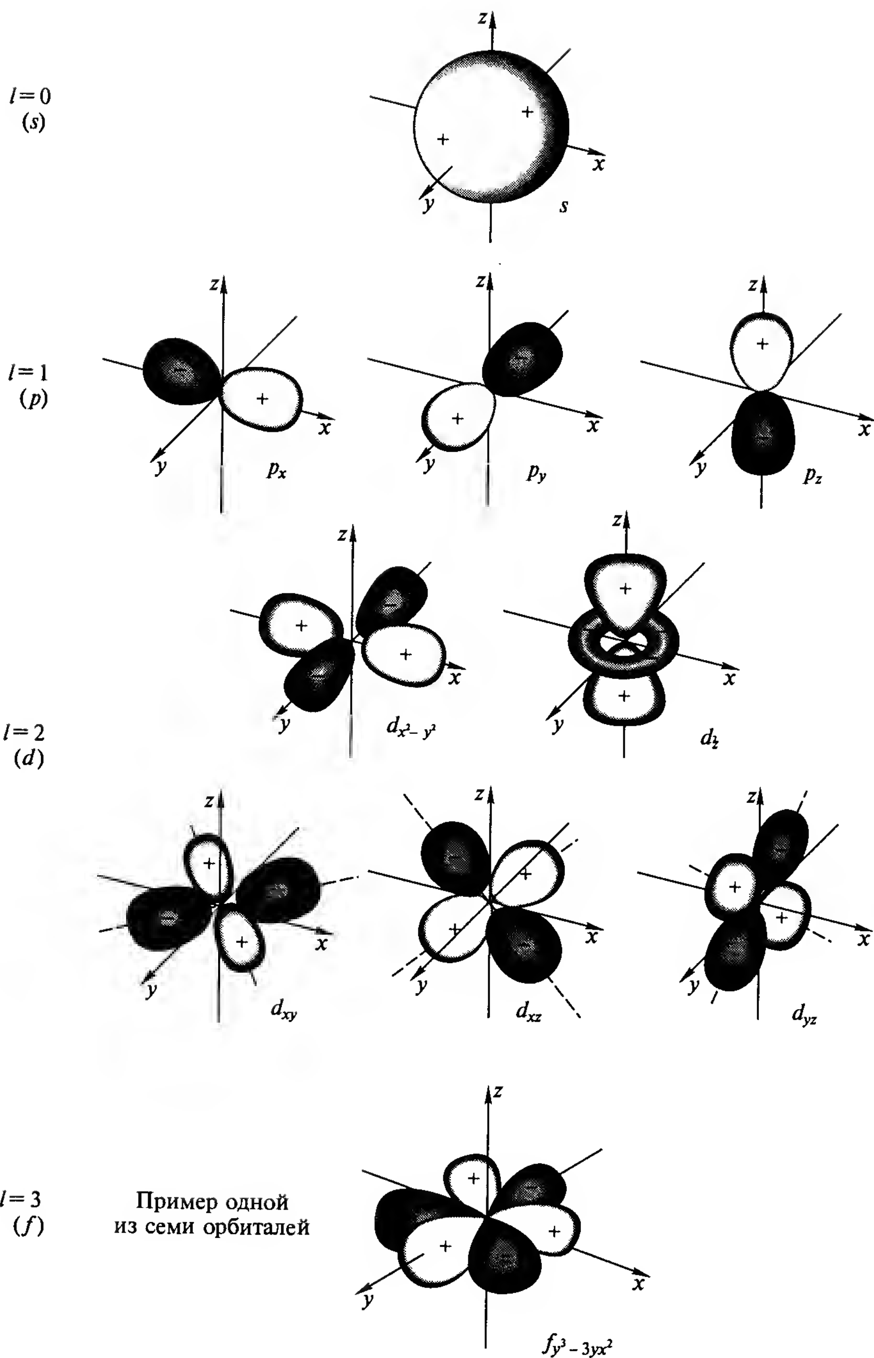


Рис. 3.4. Форма *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей

меньший истинного заряда ядра, внутренние электроны экранируют внешние. Экранирующее действие электронов разных подуровней неодинаково (см. рис. 3.2).

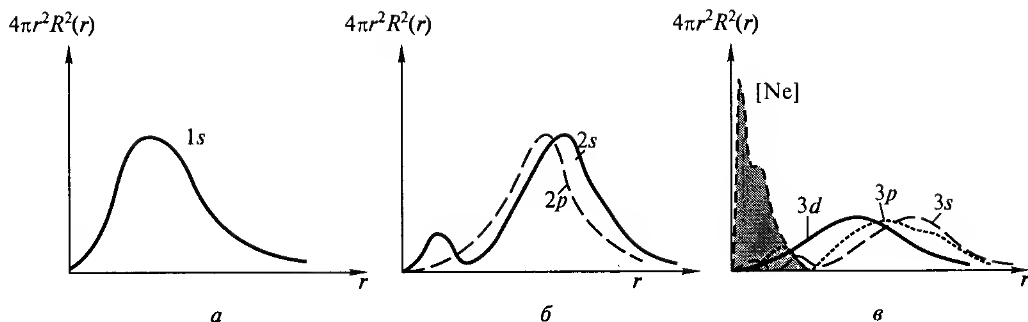


Рис. 3.5. Вероятность распределения электронной плотности для 1*s*- (*а*), 2*s*- и 2*p*-орбиталей (*б*), для орбиталей атома натрия (*в*)

Такое одноэлектронное приближение сводит описание многоэлектронного атома к рассмотрению системы, состоящей из одного электрона, находящегося в поле ядра с эффективным зарядом $Z_{эфф}$. Главный результат такого приближения сводится к следующему:

1. В многоэлектронном атоме подуровни имеют различную энергию (для данного значения n энергия подуровня $s < p < d < f$). Для одноэлектронного приближения их распределение по энергиям показано на рис. 3.6.

2. Зависимость энергии орбитали от заряда ядра носит сложный, немонотонный характер:

• с ростом Z энергии всех орбиталей понижаются (см. рис. 3.7);

• в пределах одного периода Периодической таблицы разница энергий подуровней (ΔE_{s-p}) возрастает (рис. 3.8);

• при заполнении электронами *d*- и *f*-орбиталей их расположение по сравнению с одноэлектронным приближением существенно изменяется (см. рис. 3.7).

Рассмотрим, как распределяются электроны в атоме по орбиталям, т. е. *электронную конфигурацию* многоэлектронных атомов в основном (невозбужденном) состоянии. Для построения электронной конфигурации атома воспользуемся следующими принципами заполнения орбиталей электронами:

1. ***Принцип наименьшей энергии***: в многоэлектронном атоме стабильной является такая конфигурация, для которой достигается минимум полной энергии. В первую очередь заполняются орбитали с наименьшей энергией (см. рис. 3.5), т. е. выполняется последовательность:

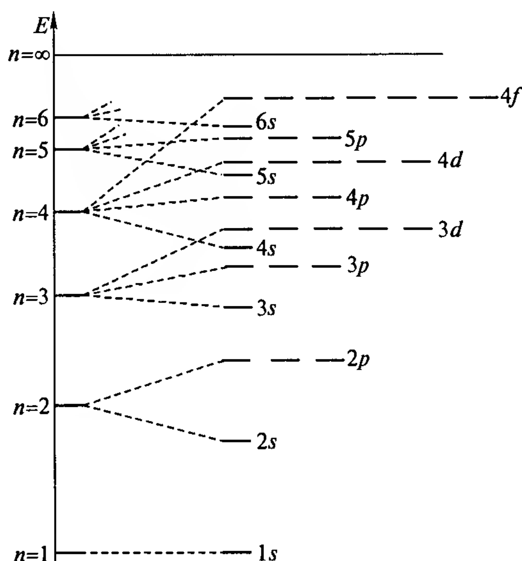


Рис. 3.6. Распределение орбиталей водородоподобного атома по энергиям; n — главное квантовое число

Рис. 3.7. Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра (n — главное квантовое число)

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d <$
$< 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f <$
$< 5d < 6p < 7s < 6d < 5f.$

Энергия орбиталей увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при одинаковой сумме этих чисел — в порядке возрастания главного квантового числа (*правила Клечковского*).

2. *Принцип Паули*: в атоме не существует двух электронов, состояние которых описывается одинаковым набором квантовых чисел (n, l, m_l, m_s). Следовательно, на одной орбитали (она характеризуется тремя квантовыми числами: n, l, m_l) может находиться не более двух электронов с разными значениями спинового квантового числа (↑ и ↓).

3. *Правило Хунда*: в пределах одного подуровня (т.е. на орбиталях с одним и тем же значением l) электроны распределяются так, чтобы суммарный спин ($\sum m_s$) был максимален. Это значит, что сначала на каждой орбитали данного подуровня располагается по одному электрону. Лишь после того, как все орбитали будут заняты наполовину, на них может появиться второй электрон. Это правило является частным случаем принципа наименьшей энергии. Орбитали с одинаковым значением l имеют одну и ту же энергию (*вырожденные орбитали*), а для спаривания электронов требуется дополнительная энергия (*энергия спаривания*).

Рис. 3.8. Изменение энергии 1s-, 2s- и 2p-орбиталей у атомов 2-го периода Периодической системы

Таблица 3.3

Примеры построения электронных конфигураций атомов

Элемент	Электронная конфигурация	Применяемые правила
$_2He$	$1s^2$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
$_3Li$	$1s^22s^1$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
$_7N$	↑ ↑ ↑ (2*p*) ↓↑ (2*s*) $1s^22s^22p^3$	Правило Хунда: на 2*p*-орбиталях расположены три электрона с одинаковыми спиновыми квантовыми числами
$_{19}K$	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$	Принцип наименьшей энергии: $E_{4s} < E_{3d}$
$_{24}Cr$	↑ (4*s*) ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$	1. Правило Хунда 2. «Проскок» электрона — переход одного *s*-электрона на *d*-орбиталь, так как *симметричные конфигурации* d^5 и d^{10} *очень устойчивы*
$_{57}La$	[Xe] $5d^16s^2$	1. Указываются только валентные электроны, конфигурация внутренних электронов обозначается символом соответствующего инертного газа 2. «Аномалия» ($5d^1$, а не $4f^1$) связана с близостью по энергии $(n-1)$ *d*- и $(n-2)$ *f*-орбиталей

В табл. 3.3 приведены примеры и принципы построения электронных конфигураций некоторых атомов. Такой подход к описанию поведения электронов в атоме вполне достаточен для объяснения основных свойств атомов и ионов. Однако существуют некоторые экспериментальные данные, например, спектры поглощения комплексных соединений, которые нельзя интерпретировать только на основании такого описания. Для их объяснения необходимо учитывать *межэлектронное отталкивание и спин-орбитальные взаимодействия*, которые способствуют снятию сильного вырождения любой электронной конфигурации. С учетом таких взаимодействий для более полной характеристики электронного состояния в 1925 г. Расселом и Саундерсом была предложена схема обозначения с помощью термов [5].

Пример 3.1. Изобразите электронную конфигурацию атома Ti и иона Ti^{3+} в основном состоянии. Для валентных электронов атома титана укажите все квантовые числа.

Решение. У атома Ti 22 электрона и согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули электронная конфигурация титана $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$ или в сокращенной форме $[Ar]3d^24s^2$. Для иона Ti^{3+} электронная конфигурация $[Ar]3d^1$, так как 4*s*-электроны имеют меньшую энергию (см. рис. 3.7) и первыми удаляются в процессе ионизации. Валентными электронами атома титана являются два 3*d*-электрона и два 4*s*-электрона. Для каждого из *d* электронов $n = 3$; $l = 2$; $m_s = +1/2$ (электроны имеют одинаковый спин согласно правилу Хунда); у них отличаются магнитные квантовые числа: у одного $m_l = +2$, а у другого $m_l = +1$ (хотя орбитали вырождены, заняты те орбитали, для которых значение $\sum m_l$ максимально). Для каждого из *s*-электронов $n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$, у них различаются спиновые квантовые числа: для одного электрона $m_s = +1/2$, а для другого — $m_s = -1/2$.

Эффективный заряд ядра. Заряд, действующий на электрон со стороны ядра (степень экранирования), зависит от типа атомной орбитали, что связано с различной проникающей способностью орбиталей. Рассмотрим это положение на примере иона Na^+. Функция радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 R^2(r)$ (вероятность нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра) представлена на рис. 3.4, *в*. В качестве «экрана» в данном случае выступают полностью заполненные орбитали $1s^2 2s^2 2p^6$ (заштрихованная область). Функция 3*s*-орбитали имеет два внутренних максимума, расположенных в той же области, что и суммарная функция внутренних электронов. Это означает, что *s*-электроны мало экранированы и на них действует большой эффективный заряд. 3*p*-орбитали имеют на один внутренний максимум меньше, поэтому они лучше экранируются внутренними электронами (значение $Z_{эфф}$ меньше). И, наконец, 3*d*-орбитали имеют только один максимум, полностью расположенный за «экраном», они максимально экранируются. Итак, различная степень экранирования приводит к тому, что электрон на различных подуровнях испытывает на себе различный эффективный заряд:

$$Z_{эфф}(ns) > Z_{эфф}(np) > Z_{эфф}(nd) > Z_{эфф}(nf).$$

Эффективный заряд связан с истинным зарядом ядра соотношением

$$Z_{эфф} = Z - S,$$

где S — константа экранирования, зависящая от электронной конфигурации атома и типа орбитали, на которой находится электрон.

S	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1*s*	—	—	0,30	0
ns, *np*	1	0,85	0,35	0
nd, *nf*	1	1	0,35	0

Константу экранирования можно определить по эмпирическим правилам Дж. Слейтера. Согласно им константа экранирования суммируется по вкладам различных орбиталей, где n' — главное квантовое число внутренней орбитали.

Например, для 3*s*-электрона атома Na коэффициент экранирования складывается из вкладов двух 1*s*-электронов (2 · 1) и восьми 2*s*, 2*p*-электронов (8 · 0,85) и, следовательно, равен 8,8. Соответственно эффективный заряд ядра, влияющий на 3*s*-электрон натрия, равен 11 – 8,8 = 2,2.

3.1.3. Основные характеристики атомов

В предшествующих подразделах мы рассмотрели модель, которая призвана объяснить экспериментальные данные. Каковы же важнейшие характеристики атома? К ним относятся:

- размер атома, его радиус,
- энергетические характеристики, включая потенциал ионизации и сродство к электрону,

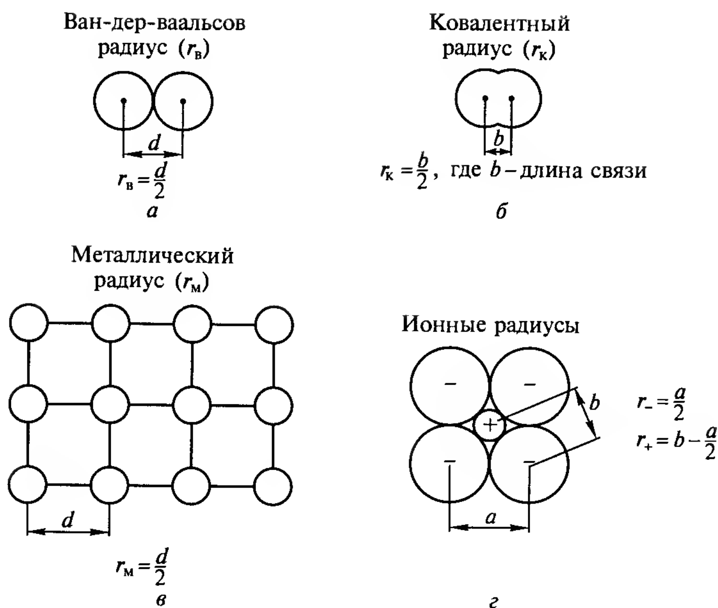


Рис. 3.9. Атомные радиусы:

а — ван-дер-ваальсовы; *б* — ковалентные; *в* — металлические; *г* — ионные

- спектральные характеристики (спектры испускания и поглощения),
- магнитные свойства.

Атомные радиусы. Атом не имеет точного размера, так как его электронная плотность сильно размыта (см. рис. 3.5). Поэтому радиус атома — условное понятие, зависящее от способа его определения. Различают *ковалентные*, *металлические*, *ван-дер-ваальсовы и ионные радиусы*. Их определяют как полусумму соответствующих расстояний между ядрами соседних атомов (рис. 3.9).

Радиусы различных типов значительно отличаются друг от друга; для атомов Na и Cl это иллюстрирует табл. 3.4. Ионные радиусы могут зависеть от координационного числа иона. Например, ионные радиусы Ca^{2+} для координационных чисел 6, 8, 12 равны соответственно 0,100; 0,112 и 0,135 нм. Поскольку методики расчета радиусов ионов несколько различны, существует большое число таблиц ионных радиусов. Наиболее известны таблицы Полинга, а также Шеннона и Прюитта (прил. 4, 5).

Таблица 3.4

Сопоставление разных типов радиусов натрия и хлора

Атом	Радиус, нм			
	ковалентный	металлический	ван-дер-ваальсов	ионный
Na	0,156	0,190	—	0,095 (Na^+)
Cl	0,099	—	0,185	0,181 (Cl^-)

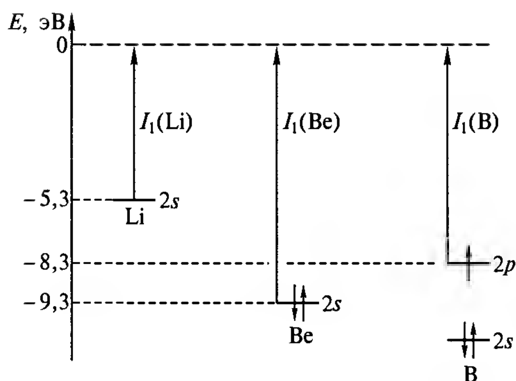
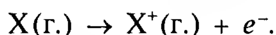


Рис. 3.10. Энергетическая диаграмма валентных электронов и первые потенциалы ионизации для Li, Be и B

Разработаны также теоретические способы определения радиусов атомов, основанные на расчете атомных волновых функций. Такие радиусы называют *орбитальными*. Зависимость атомных радиусов от порядкового номера элементов, равно как и зависимость потенциалов ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности, будут обсуждены в следующем разделе.

Потенциал ионизации. Минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии, называется *первым потенциалом ионизации* (I_1):

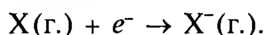


$$X(г.) \rightarrow X^+(г.) + e^-.$$

Первый потенциал ионизации атома равен энергии высшей заполненной орбитали, взятой с обратным знаком. На рис. 3.10 показана энергетическая диаграмма валентных электронов Li, Be и B и первые потенциалы ионизации этих атомов.

Второй, третий и т. д. потенциалы ионизации соответствуют ионизации катионов, следовательно, $I_1 < I_2 < I_3 \ldots < I_n$. Например, для алюминия эти потенциалы в электронвольтах (эВ) соответственно равны: 5,98; 18,82; 28,44; 119,96. Значения первых потенциалов ионизации некоторых химических элементов приведены в табл. 3.5.

Сродство к электрону. Способность атома присоединять электрон с образованием отрицательно заряженного иона количественно характеризуется изменением энтальпии (энергией) процесса:



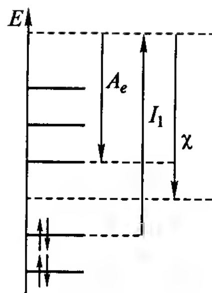
$$X(г.) + e^- \rightarrow X^-(г.).$$

Таблица 3.5

Первые потенциалы ионизации некоторых элементов, эВ

H 13,6							**He** 24,58
Li 5,39	**Be** 9,32	**B** 8,30	**C** 11,26	**N** 14,53	**O** 13,61	**F** 17,42	**Ne** 21,56
Na 5,14	**Mg** 7,64	**Al** 5,98	**Si** 8,15	**P** 10,48	**S** 10,36	**Cl** 13,01	**Ar** 15,76
K 4,34	**Ca** 6,11	**Ga** 6,00	**Ge** 8,13	**As** 9,81	**Se** 9,75	**Br** 11,84	**Kr** 14,00
Rb 4,18	**Sr** 5,69	**In** 5,79	**Sn** 7,34	**Sb** 8,64	**Te** 9,01	**I** 10,45	**Xe** 12,13
Cs 3,89	**Ba** 5,21	**Tl** 6,11	**Pb** 7,42	**Bi** 7,29	**Po** 8,43	**At** 10,75	**Rn** 10,74

Рис. 3.11. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая связь энергии сродства к электрону (A_e) и электроотрицательности (χ)



Такой процесс может быть как эндотермическим, так и экзотермическим. В неорганической химии чаще пользуются термином *сродство к электрону* (A_e). Говорят, что атом X имеет большее сродство к электрону, чем Y, если процесс присоединения электрона к атому X более экзотермичен, чем к Y. Экспериментальное определение энергии сродства к электрону сопряжено с большими трудностями, поэтому обычно ее определяют из термодинамических данных (по циклу Борна — Габера). Энергия сродства к электрону характеризует энергию первой незаполненной или частично заполненной орбитали атома (рис. 3.11). Как и в случае потенциалов ионизации существует вторая (и т. д.) энергии сродства к электрону, т. е. энергии образования ионов X^{2-}. Энергия присоединения второго электрона всегда положительна, например, для кислорода $E_1 = -1{,}461$ эВ, а $E_2 = 8{,}75$ эВ. Обычно величиной сродства к электрону называют эту энергию, *взятую с обратным знаком*. В табл. 3.6 представлены значения сродства к электрону некоторых атомов.

Магнитный момент. Магнитные свойства атомов, например, характер их взаимодействия с внешним магнитным полем, определяются *эффективным магнитным моментом* ($\mu_{эфф}$). Для легких атомов ($Z < 30$) с достаточной степенью точности можно считать, что основной вклад в эту величину вносит собственный магнитный момент электрона, для тяжелых атомов главную роль играет спин-орбитальное взаимодействие. В первом случае эффективный магнитный момент атома в единицах мБ (магнетоны Бора) равен

$$\mu_{эфф} = 2\sqrt{S(S+1)}, \tag{3.5}$$

где $S = \Sigma m_s$ — суммарный спин атома.

Поскольку в суммарный спин атома вклад вносят только неспаренные электроны (n), то

$$\mu_{эфф} = \sqrt{n(n+2)}. \tag{3.6}$$

Таблица 3.6

Сродство к электрону некоторых атомов (эВ)

H 0,754							**He** −0,54
Li 0,618	**Be** −0,5	**B** 0,277	**C** 1,263	**N** −0,07	**O** 1,461	**F** 3,399	**Ne** −1,2
Na 0,548	**Mg** −0,4	**Al** 0,441	**Si** 1,385	**P** 0,747	**S** 2,077	**Cl** 3,617	**Ar** −1,0
K 0,502	**Ca** −0,3	**Ga** 0,30	**Ge** 1,2	**As** 0,81	**Se** 2,021	**Br** 3,365	**Kr** −1,0
Rb 0,486	**Sr** −0,3	**In** 0,3	**Sn** 1,2	**Sb** 1,07	**Te** 1,971	**I** 3,059	**Xe** −0,8

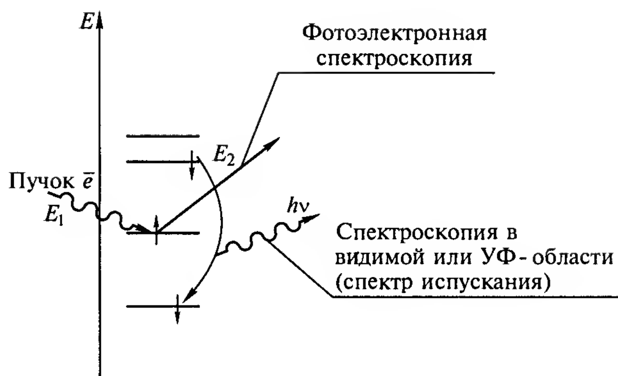


Рис. 3.12. Взаимодействие атома с потоком частиц, используемое в УФ и фотоэлектронной спектроскопии

Атом или ион, все электроны которого спарены и, следовательно, эффективный магнитный момент которого равен нулю, называется *диамагнитным.* При внесении в магнитное поле диамагнитные вещества выталкиваются[1].

Атомы или ионы, обладающие эффективным магнитным моментом, отличным от нуля, т.е. имеющие неспаренные электроны, называются *парамагнитными.* Такие вещества втягиваются во внешнее магнитное поле.

Экспериментальные данные о величине эффективного магнитного момента позволяют определить количество неспаренных электронов в атоме.

Атомные спектры. При изучении взаимодействия вещества с излучением различной энергии можно получить важные сведения о строении его атома. Для определения энергии электронных уровней атома используют спектроскопию в видимой или ультрафиолетовой области и фотоэлектронную спектроскопию (рис. 3.12).

Когда непрерывный поток световых волн (например, белый свет) проходит через вещество, атомы поглощают излучение определенной длины волны, энергия которого соответствует разнице в энергиях электронных уровней. При этом электроны переходят в возбужденное состояние. Если проанализировать спектр излучения, прошедшего через вещество, то в нем будет отсутствовать излучение определенной частоты. Полученные таким образом спектры, представляющие собой зависимость интенсивности излучения от частоты, называют *спектрами поглощения.* Если же сначала каким-либо образом возбудить электроны в атоме на более высокие уровни, а потом исследовать спектр излучаемой энергии (*спектр испускания*), то в нем будут наблюдаться линии, соответствующие длинам волн с энергией перехода электрона с возбужденных уровней на основной. Таким образом можно определить энергии более высоких уровней. Интересно, что толчком к определению строения атома послужила попытка объяснить линейчатый спектр испускания атомов водорода.

Для определения энергий внутренних, заполненных орбиталей используют *фотоэлектронную спектроскопию.* При этом атом облучается потоком фотонов

[1] Примером идеального диамагнетика являются сверхпроводники, позволяющие наблюдать эффект «парения» над магнитным полем, получившим название «гроба Магомета».

с энергией E_1, что приводит к эмиссии (испусканию) электрона из образца. Измерив энергию (E_2) этого электрона, можно оценить энергию уровня в атоме E_a (энергию орбитали), с которого он удален: $E_a = E_1 - E_2$.

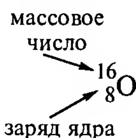
Пример 3.2. Первый потенциал ионизации атома кислорода меньше, чем у атома азота (см. табл. 3.5). Как объяснить это явление?

Решение. Внешними орбиталями кислорода являются 2*p*-орбитали. Их энергия ниже, чем у 2*p*-орбиталей азота (см. рис. 3.8). Однако у кислорода в отличие от азота происходит спаривание электронов на внешнем уровне ($2p^4$). Энергия спаривания оказывается больше разницы между энергиями уровней 2*p* (N) и 2*p* (O). В результате этого полная энергия атома кислорода повышается, и энергия ионизации становится меньше, чем у атома азота.

3.1.4. Строение атомного ядра

Частицы, из которых построено ядро атома, — нейтроны (*n*) и протоны (*p*), как уже отмечалось выше, состоят из еще более мелких частиц. Их взаимодействия изучает физика элементарных частиц и физика высоких энергий. Для химии важно знать строение ядра — это помогает объяснить явление радиоактивности. Кроме того, многие методы исследования веществ, используемые в химии (ядерный магнитный резонанс — ЯМР, ядерный квадрупольный резонанс — ЯКР, ядерный γ-резонанс ЯГР) основаны на свойствах атомных ядер. Поэтому, не вдаваясь в область физики элементарных частиц, рассмотрим некоторые свойства атомных ядер.

Химический элемент характеризуется зарядом ядра атома, т. е. количеством протонов. Однако ядра атомов одного и того же элемента могут содержать неодинаковое число нейтронов, иметь разное *массовое число.* Атомы с одинаковым числом протонов, но различным числом нейтронов называют *изотопами.* Обычно при обозначении изотопов у символа элемента указывают два индекса, верхний характеризует массовое число (*A*), а нижний — заряд ядра (*Z*):



Очевидно, что $A = Z + N$, где N — число нейтронов.

Например, обозначение $^{16}_{8}O$ означает, что изотоп кислорода имеет 8 протонов (заряд ядра), сумма протонов и нейтронов равна 16 (массовое число) и, следовательно, в этом изотопе 8 нейтронов.

Нуклоны в ядре, подобно электронам в атоме, находятся на различных энергетических уровнях и имеют собственный магнитный момент. Переход с одного энергетического уровня на другой соответствует определенной энергии γ-излучения. Суммарный магнитный момент, определяемый ядерным спином, может принимать значения, кратные $^1/_2$. Для ядер с суммарным спином не равным нулю можно снять вырождение, поместив их в магнитное (используется в ЯМР-спектроскопии) или в электрическое поле (используется в ЯКР-спектроскопии).

Взаимодействие нуклонов в ядре не является электромагнитным, его называют *сильным взаимодействием*, которое действует на очень коротких расстояниях.

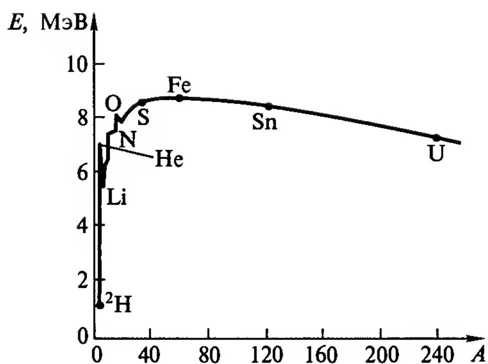


Рис. 3.13. Зависимость энергии связи (на один нуклон) от массового числа (A)

Энергию связи нуклонов в ядре характеризуют *дефектом массы*, т.е. разностью между массой ядра и суммой масс свободных нуклонов, образующих ядро.

Например, масса ядра гелия He (2p, 2n) равна 4,001506 а.е.м., а сумма масс двух свободных протонов и двух свободных нейтронов (см. табл. 3.1) равна 4,031882 а.е.м. Следовательно, дефект массы составляет 0,030276 а.е.м., что в соответствии с уравнением Эйнштейна (3.7) эквивалентно энергии связи 28,2 МэВ (1 МэВ = 10^6 эВ).

$$\Delta E = \Delta mc^2, \qquad (3.7)$$

где Δm — дефект массы; c — скорость света.

Следовательно, энергия связи, приходящаяся на один нуклон в ядре атома гелия, близка к 7 МэВ. На рис. 3.13 представлена зависимость энергии связи нуклонов в ядре от массового числа атома. Как видно из графика, энергия связи в ядрах неодинакова, наибольшего значения она достигает у ядра ^{56}Fe.

Соотношение нейтронов и протонов в ядре не может быть произвольным. Массовые числа стабильных изотопов укладываются в довольно узкие пределы (рис. 3.14). Как видно из рисунка, для легких элементов ($Z < 20$) наиболее стабильными являются изотопы с равным числом протонов и нейтронов ($^{12}_{6}$C, $^{16}_{8}$O). По мере возрастания атомного номера число нейтронов в устойчивых ядрах становится все больше по сравнению с числом протонов ($^{207}_{82}$Pb, $^{197}_{79}$Au). Зона устойчивости заканчивается изотопом $^{209}_{83}$Bi. Кроме того, наиболее стабильными являются изотопы с четным числом нейтронов или протонов (табл. 3.7). Особой устойчивостью обладают ядра, для которых количество нейтронов или протонов равно 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Предполагается, что эти *магические числа* нуклонов соответствуют завершенным ядерным уровням. Например, к таким ядрам относятся He (2p, 2n), O (8p, 8n), Si (14p, 14n), Pb (82p, 126n). Устойчивость ядер влияет на распространенность элементов в земной коре (см. подразд. 3.2.4).

Радиоактивный распад. Неустойчивые изотопы в отличие от стабильных подвергаются радиоактивному распаду. Большинство элементов, существующих в природе, состоит из устойчивых изотопов или смеси устойчивых и радиоактивных изотопов. Типы радиоактивного распада приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.7

Количество устойчивых изотопов с четным и нечетным числом нуклонов в ядре

Изотопы	Четное число протонов	Нечетное число протонов
Четное число нейтронов	166	57
Нечетное число нейтронов	53	8

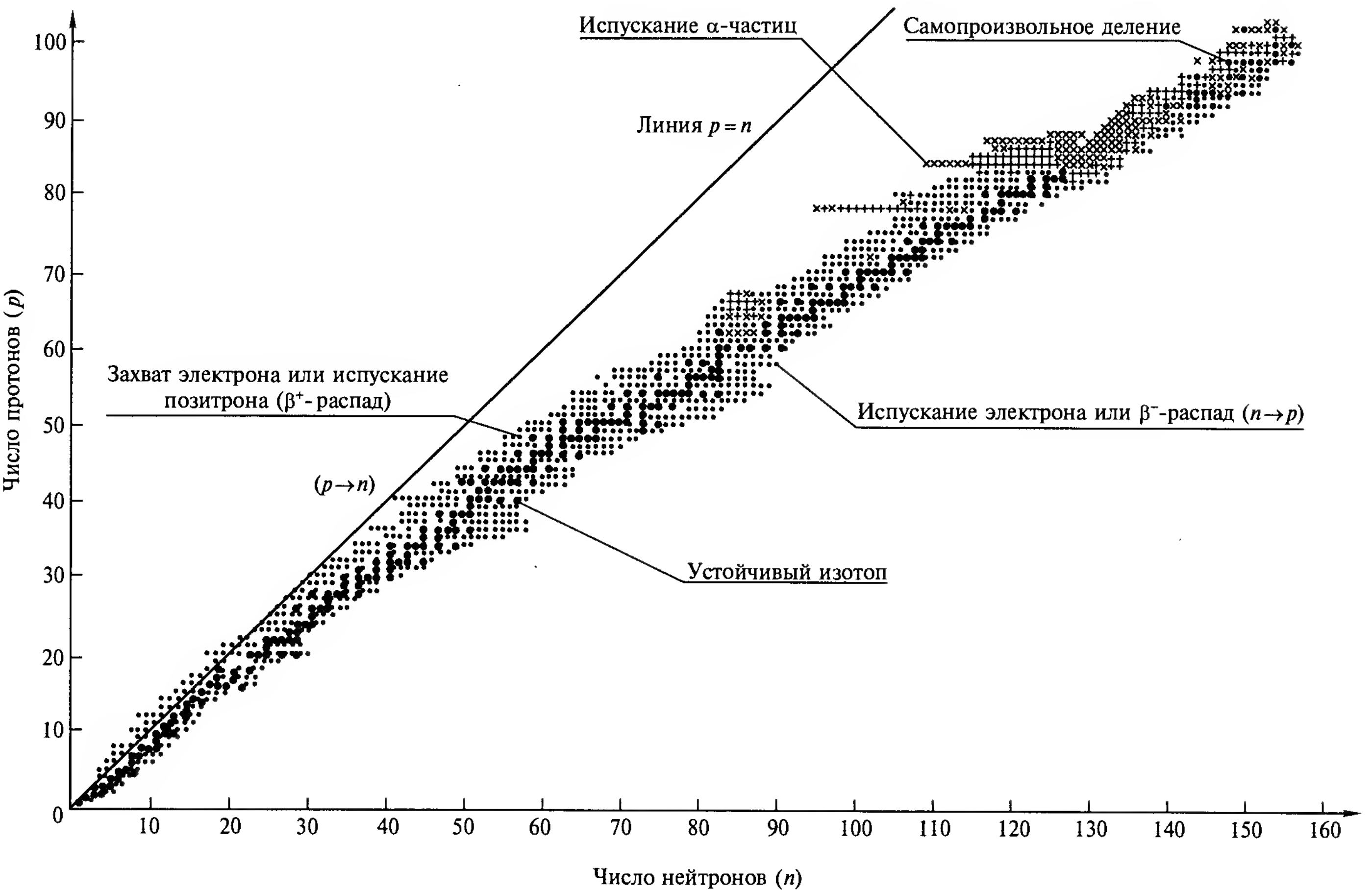


Рис. 3.14. Область существования устойчивых изотопов в зависимости от имеющегося у них числа протонов и нейтронов

Таблица 3.8

Типы радиоактивного распада

Тип распада	Испускаемая частица	Процесс в ядре	Пример	Образующийся элемент
α	α-частица — ядро атома гелия ^4_2He	Потеря ядром α-частицы	$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^4_2He$	Заряд ядра меньше на 2, массовое число меньше на 4
β^-	Электрон (e^-)	$^1_0n \rightarrow ^1_1p + e^- + \tilde{\nu}$*	$^{14}_6C \rightarrow ^{14}_7N + e^-$	Заряд ядра больше на 1, массовое число то же
β^+	Позитрон (e^+)	$^1_0n \rightarrow ^1_1p + e^+ + \nu$*	$^{38}_{19}K \rightarrow ^{38}_{18}Ar + e^+$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
K-захват	Захват ядром электрона	$^1_1p + e^- \rightarrow ^1_0n$	$^7_4Ra + e^- \rightarrow ^7_3Li$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
γ	Электромагнитное излучение высокой энергии	Переход ядра на уровень с меньшей энергией	Обычно сопровождает другие виды распада	Не вызывает изменения в строении ядра

* $\tilde{\nu}$, ν — антинейтрино и нейтрино — элементарные частицы, не имеющие заряда и массы покоя и отличающиеся спином.

Как видно из рис. 3.14, радиоактивные изотопы, находящиеся выше области устойчивости, распадаются с испусканием позитрона или в результате *K*-захвата, а изотопы, лежащие ниже области устойчивости, — в результате β^--распада. При больших значениях массового числа (бóльших, чем у висмута) пре-

Количественные характеристики радиоактивности. Величиной, характеризующей радиоактивность, является *период полураспада*. Процесс распада ядер соответствует кинетическому уравнению первого порядка (см. гл. 2):

$$N = N_0 e^{-k\tau},$$

где N_0 — число ядер в момент времени $\tau = 0$, а N — в момент времени τ, k — константа скорости радиоактивного распада.

Для реакций первого порядка время, за которое распадется половина вещества, не зависит от его начального количества и равно:

$$\tau_{1/2} = 0{,}693k.$$

Это время называют *периодом полураспада*. Периоды полураспада могут составлять от долей секунды до миллионов лет. Например, для тория-232 период полураспада составляет $1{,}39 \cdot 10^{10}$ лет, а для полония-212 — $3 \cdot 10^{-7}$ секунды.

Абсолютная радиоактивность вещества измеряется в единицах, называемых *кюри* (Кю). Один кюри соответствует скорости распада 1 г радия-226, т.е. $3{,}7 \cdot 10^{7}$ распадов в секунду.

Эрнест Резерфорд (1871—1937). Один из самых выдающихся ученых XX в. Он установил наличие двух типов радиоактивного излучения (α- и β-лучей), доказал, что α-частицы являются двухзарядными ионами гелия, предложил планетарную модель строения атома и, наконец, высказал предположение о существовании протона и нейтрона. В 1908 г. Резерфорд получил Нобелевскую премию за исследования радиоактивности.

обладает — α-распад. Самые тяжелые ядра способны претерпевать самопроизвольное деление.

Радиоактивные ряды. Встречающиеся на Земле радиоактивные элементы являются продуктами распада трех достаточно долгоживущих изотопов: урана-238 ($\tau_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ лет); урана-235 ($\tau_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ лет) и тория-232 ($\tau_{1/2} = 1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет), которые являются предшественниками природных *радиоактивных рядов.*

На рис. 3.15 представлены два ряда, начинающиеся радиоактивными изотопами урана и заканчивающиеся стабильными изотопами свинца. Этот рисунок представляет собой увеличенный фрагмент графика, приведенного на рис. 3.14.

Поскольку радиоактивные элементы в процессе превращения претерпевают только α- и β^--распад, масса ядра изменяется лишь на 4 единицы. В ряду урана-238 тип ядра по массе равен ($4n + 2$), в ряду урана-235 — ($4n + 3$), а

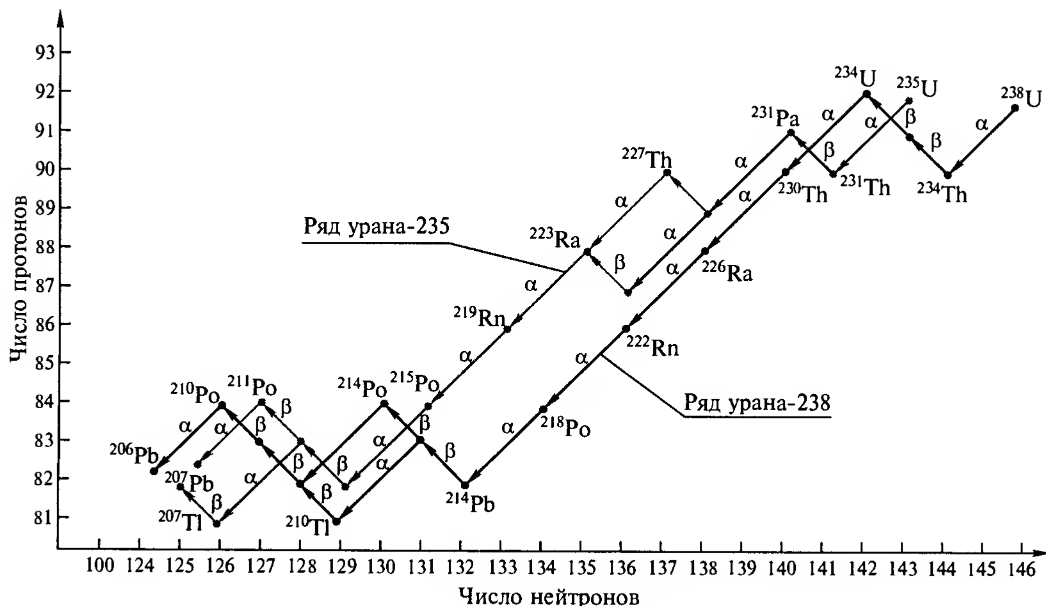
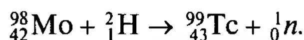


Рис. 3.15. Ряды радиоактивного распада урана-235 и урана-238

тория-232 — 4*n*. Родоначальником еще одного радиоактивного ряда с типом ядра по массе, равным (4*n* + 1), является нептуний-237.

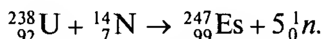
Ядерные реакции. При бомбардировке различных изотопов химических элементов частицами с высокой энергией (нейтронами, протонами, α-частицами, ядрами дейтерия и более тяжелыми ядрами) происходит образование ядер других элементов — *ядерные реакции.*

В результате осуществления ядерных реакций были получены многие химические элементы, не существующие в природе, в частности, все элементы, следующие за ураном в Периодической системе химических элементов. Первым элементом, полученным синтетическим путем в 1937 г., был технеций (Tc), порядковый номер 43. Его получили облучением молибдена ядрами дейтерия — дейтронами[1]:



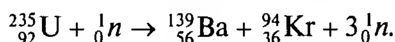
$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + ^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{99}_{43}\mathrm{Tc} + ^{1}_{0}n.$$

Трансурановые элементы ($Z > 92$) получают бомбардировкой тяжелыми ядрами. Например, синтез элемента 99 — эйнштейния — был осуществлен по реакции:



$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow ^{247}_{99}\mathrm{Es} + 5^{1}_{0}n.$$

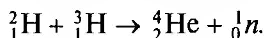
К ядерным реакциям относят также реакции *ядерного деления* и *ядерного синтеза.* При бомбардировке нейтронами тяжелые ядра расщепляются на осколки — ядра более легких элементов. При этом выделяется громадное количество энергии. Одним из путей деления урана-235 является ядерная реакция:



$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{139}_{56}\mathrm{Ba} + ^{94}_{36}\mathrm{Kr} + 3^{1}_{0}n.$$

Поскольку в результате деления ядра урана образуется три нейтрона, дальнейшее развитие реакции может идти по цепному механизму (цепная ядерная реакция).

В реакциях ядерного синтеза происходит слияние атомных ядер легких изотопов. Примером может служить синтез ядер гелия из изотопов водорода:



$$^{2}_{1}\mathrm{H} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{1}_{0}n.$$

Такие процессы сопровождаются выделением огромного количества энергии, что привлекает к ним большое внимание. Однако эти реакции, называемые термоядерными, протекают лишь при очень высоких температурах — более миллиона градусов. Такие условия осуществимы только в недрах звезд, при атомном взрыве или в мощном газовом разряде. Трудности в попытках искусственного осуществления термоядерных процессов связаны с проблемой концентрации высокотемпературной плазмы с помощью сверхмощных магнитных полей.

Происхождение элементов[2]. Ядерные реакции, проходящие во Вселенной, привели к образованию большого числа элементов (рис. 3.16). Если современная точка зрения об образовании Вселенной верна, то примерно через 2 ч

---

[1] В уравнениях ядерных реакций сумма зарядов и суммы массовых чисел справа и слева равны.

[2] Подробнее см. книгу Р.Дж.Тейлер. Происхождение химических элементов. — М.: Мир, 1975.

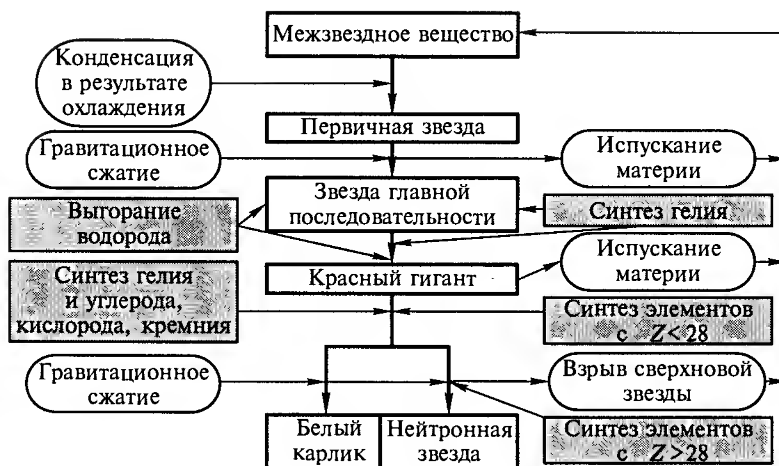
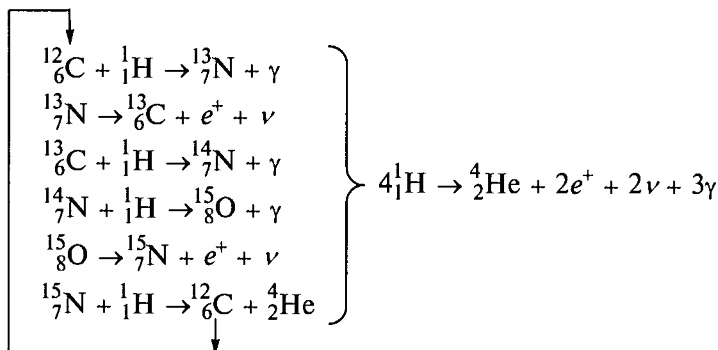


Рис. 3.16. Происхождение химических элементов

после Большого взрыва температура упала настолько, что основная масса материи состояла из атомов водорода (89 %) и гелия (11 %). Конденсация атомов водорода и гелия привела к образованию первичных звезд. Коллапс этих звезд под действием гравитации вызвал повышение температуры и плотности, что привело к слиянию ядер, т.е. ядерному синтезу[1]. Первичные ядерные реакции практически идентичны тем, которые изучаются в последнее время в связи с проблемой управляемого ядерного синтеза.

В звездах образовались элементы с атомными номерами до 26. Они являются продуктами ядерных реакций, называемых «ядерным горением». Такие реакции представляли собой сложный циклический процесс с участием ядер водорода и гелия и катализируемый ядрами углерода — так называемый *углеродный цикл*:



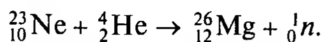
$$\left.\begin{array}{l} {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{13}_{7}N + \gamma \\ {}^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + e^{+} + \nu \\ {}^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma \\ {}^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma \\ {}^{15}_{8}O \rightarrow {}^{15}_{7}N + e^{+} + \nu \\ {}^{15}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \end{array}\right\} 4{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2e^{+} + 2\nu + 3\gamma$$

Более тяжелые элементы образуются в заметных количествах, когда завершаются реакции с участием водородных ядер. К этому времени происходит увеличение плотности звездного вещества до 10^8 кг/м^3, что в сто тысяч раз больше плотности воды, и одновременно температура повышается до 10^8 K.

[1] Ядерные реакции протекают достаточно быстро при температурах в диапазоне 5—10 МК (1 МК = 10^6 K).

В таких чрезвычайно жестких условиях становится возможным синтез с участием ядер гелия.

Элементы, более тяжелые, чем железо, образуются в результате ядерных реакций с захватом свободных нейтронов. На ранней стадии звездной эволюции свободных нейтронов не существовало, они появились позже в результате процессов, подобных реакции:

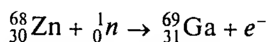


$$^{23}_{10}Ne + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{26}_{12}Mg + ^{1}_{0}n.$$

Под действием интенсивного потока нейтронов, как в случае сверхновых звезд (взрыв звезд), образовавшиеся ядра способны и дальше захватывать нейтроны, что приводит к появлению все более тяжелых изотопов.

Пример 3.3. Напишите уравнения ядерных реакций превращения изотопа $^{68}_{30}Zn$ в $^{69}_{31}Ga$, если известно, что изотоп цинка поглощает нейтрон, а затем подвергается β-распаду.

Решение. При поглощении нейтрона массовое число изотопа увеличивается на 1, а при испускании β-частицы (электрона) заряд ядра увеличивается на единицу, а массовое число остается тем же:



$$^{68}_{30}Zn + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{69}_{31}Ga + e^{-}$$

В действительности этот процесс сопровождается также испусканием нейтрино и γ-излучением, что не влияет на массовое число и заряд образовавшегося изотопа.

3.2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

3.2.1. Периодический закон

Не вдаваясь в историю открытия периодического закона, отметим, что он был впервые сформулирован в 1869 г. Д. И. Менделеевым, который считал основной фундаментальной характеристикой элемента его *атомную массу*:

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов».

Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907). Поистине великий ученый. Нет, кажется, ни одной области химии, в которую бы он не внес свой вклад. Наиболее известные его работы, кроме периодического закона, это открытие «температуры абсолютного кипения» (критической точки), разработка физико-химической (гидратной) теории растворов, формулировка обобщенного газового закона. Еще одним главным делом своей жизни Д. И. Менделеев считал учебник «Основы химии».

Д. И. Менделеев представил этот закон в форме Периодической системы, руководствуясь не только известными атомными массами элементов, но и в значительной степени их химическими свойствами. Такой подход позволил:

• уточнить атомные массы многих известных Менделееву элементов,

• предсказать существование и свойства неизвестных в то время элементов германия (экасилиций), галлия (экабор) и скандия (экаалюминий).

Развитие физики в начале XX в. привело к открытию сложного строения атома. Для дальнейшего понимания Периодической системы элементов важнейшую роль сыграло открытие английского физика Г. Мозли. Он, исследуя частоты рентгеновского излучения, испускаемого элементами при их бомбардировке электронным пучком, установил, что порядковый номер элемента в Периодической таблице соответствует заряду ядра атома. Идея периодичности свойств химических элементов Д.И. Менделеевым полностью подтвердилась, стали объяснимы перестановки элементов в таблице вопреки последовательности атомных масс (Ar и K; Co и Ni; Te и I). Оказалось, что основным свойством атома любого из химических элементов является *заряд ядра* и, следовательно, формулировка периодического закона нуждается в корректировке:

Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Причина периодичности свойств элементов окончательно стала понятна только после определения электронного строения атома. Она основана на сходстве конфигураций внешних электронных орбиталей атомов в невозбужденном состоянии (занимающие их электроны ответственны за химические свойства) и определяется периодичностью повторения строения внешних электронных уровней.

Так, элементы-галогены (F, Cl, Br, I, At), обладающие похожими химическими свойствами, имеют на внешнем электронном уровне семь электронов (ns^2np^5); щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) — один электрон (ns^1), элементы V, Nb, Ta — пять электронов соответствующих конфигурации $(n-1)d^3ns^2$.

Периодическая система элементов является графическим выражением периодического закона.

3.2.2. Структура Периодической таблицы

Существует большое число вариантов Периодической таблицы химических элементов. Наиболее распространены клеточные варианты Периодической таблицы: с короткими (восемь групп) и длинными периодами (восемнадцать групп). При описании химии элементов нами будет использован в основном длиннопериодный вариант, рекомендованный ИЮПАК[1] и схематически представленный на рис. 3.17.

[1] ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии — международная неправительственная организация, занимающаяся разработкой общих принципов и правил номенклатуры химических соединений, терминологии, символики, а также структуры Периодической системы элементов.

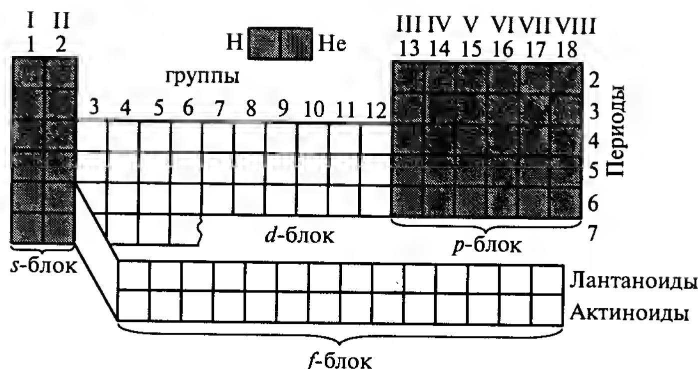


Рис. 3.17. Общая структура Периодической таблицы (длиннопериодный вариант)

Элементы располагаются в таблице в порядке возрастания заряда ядра. Вертикальные ряды называют *группами*, а горизонтальные — *периодами*. По типу валентных орбиталей все элементы делятся на блоки: *s-блок* объединяет элементы, имеющие конфигурацию внешних орбиталей ns^1 и ns^2, у элементов *p-блока* происходит заполнение *p*-подуровня, *d-* и *f-блоки* объединяют элементы с заполняющимися, соответственно, $(n-1)\,d$- и $(n-2)f$-орбиталями. Обычно *f*-элементы выделяют в отдельные семейства *лантаноидов* (4*f*) и *актиноидов* (5*f*). Однако не все элементы этих семейств являются *f*-элементами, что подробно будет обсуждаться в III томе данного учебника.

Периоды объединяют элементы, в атомах которых происходит последовательное заполнение одинаковых электронных уровней. При этом номер периода совпадает с главным квантовым числом внешнего электронного уровня. Например, 2-й период объединяет элементы, у которых заполняется второй уровень (2*s* и 2*p*) от лития (Li $2s^1$) до аргона (Ar $2s^22p^6$) — всего 8 элементов. У элементов 6-го периода внешним электронным уровнем является шестой (6*s* и 6*p*); всего в этом периоде 32 элемента, включая лантаноиды. Каждый период завершается элементом, относящимся к инертным (благородным) газам. У этих элементов электронная конфигурация ns^2np^6, в дальнейшем уже начнется заполнение $(n+1)$ уровня. Различие в последовательности заполнения внешних и более близких к ядру электронных уровней объясняет причину различной длины периодов: 1-й период содержит только 2 элемента; 2-й и 3-й — по 8 элементов каждый; 4-й и 5-й — по 18, 6-й — 32 элемента. Незавершенный 7-й период имеет пока 24 элемента. В настоящее время последним достоверно известным элементом является дармштадтий Ds ($Z = 110$).

Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне. В коротком варианте таблицы периоды обычно обозначают римскими, а в длинном — арабскими цифрами.

В *коротком варианте* Периодической таблицы, представленном на первом форзаце этого тома, номер группы для *s*- и *p*-элементов соответствует общему числу электронов внешнего уровня. Например, у элементов группы V на внешнем уровне пять электронов: азот $2s^22p^3$, фосфор $3s^23p^3$, мышьяк $4s^24p^3$, висмут $6s^26p^3$. Элементы *s*- и *p*-блоков объединяются в главные подгруппы. Для *d*-элементов номер группы в общем случае (для первых 6 элементов каждого семейства *d*-элементов) равен общему числу электронов на $(n-1)d$- и *ns*-уровне.

Например, у атома скандия (Sc $3d^14s^2$, группа III) — три электрона; у атома хрома (Cr $3d^54s^1$, группа VI) — шесть электронов, а у атома железа (Fe $3d^64s^2$, группа VIII) — восемь. Цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg), у которых *d*-уровень завершен, и внешними являются ns^2-электроны, находятся в группе II. По той же причине элементы медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au), имеющие за счет «проскока» электронов конфигурацию $(n - 1)d^{10}ns^1$, относят к группе I. Кобальт (Co), никель (Ni), родий (Rh), палладий (Pd), иридий (Ir) и платину (Pt) обычно помещают вместе с Fe, Ru, Os в группу VIII. Все *d*-элементы *образуют побочные подгруппы. Лантаноиды и актиноиды также как и* La ($5d^16s^2$) и Ac ($6d^17s^2$) помещают в побочную подгруппу группы III.

3.2.3. Периодичиость измеиеиия свойств элемеитов

К числу важнейших свойств элементов, определяемых электронным строением атома, относятся радиусы (r), потенциалы ионизации (I), сродство к электрону (A_e), электроотрицательность (χ), степени окисления элементов. Все они закономерно меняются по периодам и группам.

На рис. 3.18 представлена зависимость величин радиусов атомов от заряда ядра. Для атомов металлов приведены металлические радиусы, а для неметаллов — ковалентные. Как видно из рисунка, изменение радиусов носит периодический характер. Основная тенденция в периодах — уменьшение радиусов атомов, а в группах — их увеличение. Подобное изменение атомных радиусов обусловлено увеличением в периоде эффективного заряда ядра, стремящегося «сжать» атомные орбитали. Действительно, для каждого главного квантового числа n степень экранирования валентных электронов увеличивается с возрастанием значения орбитального квантового числа: $f > d > p > s$, см. разд. 1.2 этой главы. У *d*- и *f*-элементов по этой же причине происходит менее резкое изменение радиусов, что приводит к появлению на кривой локальных максимумов.

Изменение радиусов в группах меньше изменения их в периодах и оно неравномерно (рис 3.19), что связано со значительным уменьшением радиусов при заполнении *d*- и *f*-орбиталей (*d*- и *f-сжатие*).

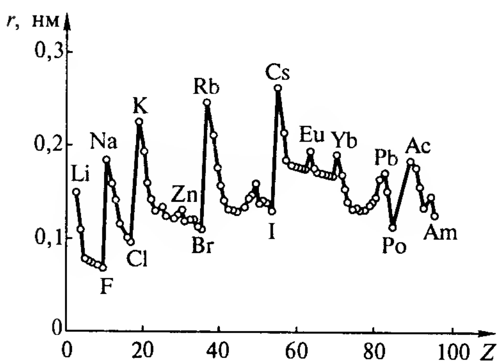


Рис. 3.18. Зависимость радиуса атома (r) от порядкового номера элемента (Z)

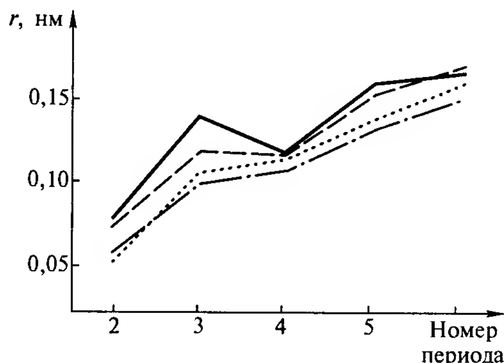


Рис. 3.19. Зависимость радиусов атомов (r) от заряда ядра по группам и периодам

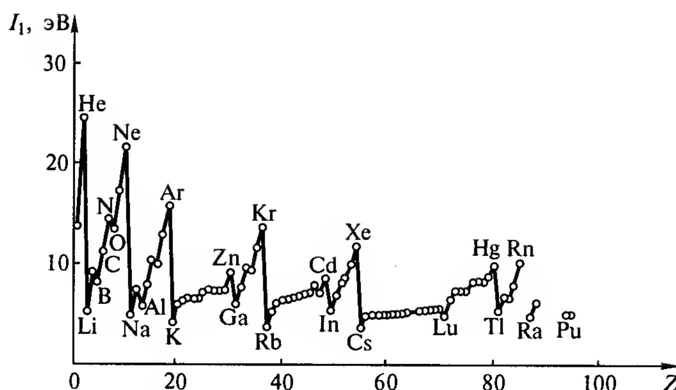


Рис. 3.20. Зависимость величины первого потенциала ионизации (I_1) от порядкового номера элемента (Z)

На рис. 3.20 представлена зависимость изменения первого потенциала ионизации (I_1) атома от заряда ядра. Она также носит периодический характер.

По периоду величина I_1 в общем увеличивается, что обусловлено ростом эффективного заряда ядра. Локальные минимумы связаны с особенностями электронной конфигурации атомов. Например, I_1 уменьшается при начале заполнения *p*-орбиталей (B, Al, Ga и т.д.) и при появлении спаренных электронов на внешних *p*-орбиталях (O, S, Se и т.д.).

В группах для *s*- и *p*-элементов величина I_1 уменьшается, а для *d*-элементов изменяется немонотонно, что объясняется увеличением эффективного заряда ядра при незначительном изменении радиуса по мере заполнения *d*- и *f*-уровней, а также различной степенью экранирования (*эффект инертной s-пары*).

Этими эффектами также можно объяснить неравномерное изменение по группам у элементов *p*-блока радиусов (см. рис. 3.19) и суммы первых трех потенциалов ионизации (рис. 3.21). Наиболее заметны отклонения у элементов

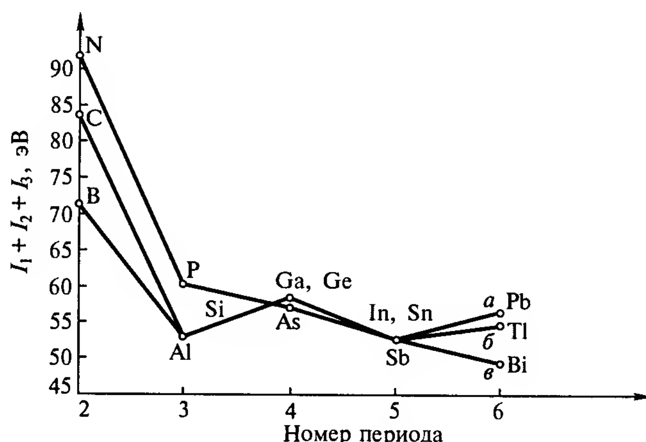


Рис. 3.21. Изменение суммы трех первых потенциалов ионизации ($I_1 + I_2 + I_3$) для элементов 13- (*б*), 14- (*а*) и 15-й (*в*) групп

с заполненными предвнешними 3*d*- и 4*f*-орбиталями, которые имеют только один максимум на кривой радиального распределения электронной плотности. Такая немонотонная зависимость наблюдается в основном только для начала *p*-блока (13(III) и 14(IV) группы) и практически не заметна для элементов конца периодов.

Помимо энергетических характеристик атомов, рассмотренных ранее, в химии широко используют понятие — *электроотрицательности*. Электроотрицательность (χ) характеризует способность атомов притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле. Существует много способов, позволяющих количественно оценить величину электроотрицательности. До сих пор в химической литературе чаще других используется шкала электроотрицательности Полинга, который впервые ввел это понятие в 1932 г. Шкала Полинга основана на анализе энергий связи гомо- и гетероядерных молекул. Р. С. Малликен предложил определять электроотрицательность ($\chi_м$) как полусумму потенциала ионизации и сродства к электрону:

$$\chi_м = {}^1/_2(I + A_e). \tag{3.8}$$

Сейчас наиболее популярна шкала электроотрицательности Оллреда—Рохова, значения в которой рассчитаны подобно Полингу, но с учетом эффективных зарядов, что особенно важно для тяжелых элементов.

Значения электроотрицательности, полученные разными способами, не совпадают даже при введении поправочных коэффициентов (прил. 3). Однако общие тенденции в изменении χ по Периодической таблице сохраняются. Наиболее электроотрицательными являются элементы с валентными орбиталями, близкими к завершению (галогены), а наиболее электроположительными — элементы с минимальным числом электронов на валентных орбиталях (щелочные металлы). На рис. 3.22 представлено изменение электроотрицательности (по Полингу) в зависимости от порядкового номера элемента.

Пользуясь периодической таблицей, можно в первом приближении определить основные возможные степени окисления элементов.

Максимальная положительная степень окисления элементов в подавляющем большинстве случаев численно равна номеру группы в короткопериодном варианте таблицы. Исключение составляют элементы группы VIII (Fe,

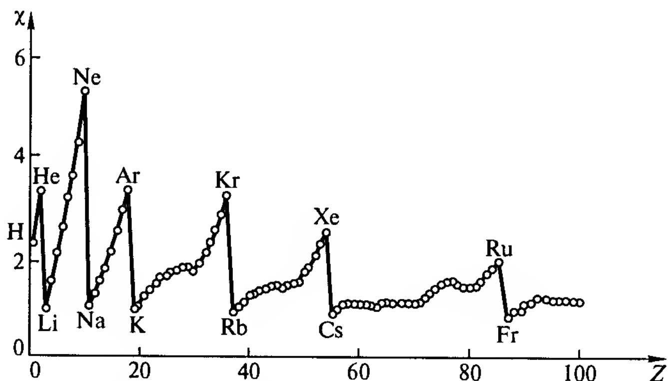


Рис. 3.22. Зависимость электроотрицательности (χ) от порядкового номера элемента (Z)

Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt), инертные газы (He, Ne, Ar, Kr), кислород O и фтор F, для которых максимальная степень окисления меньше номера группы; а также элементы побочной подгруппы первой группы (Cu, Ag, Au), для которых максимальная степень окисления больше номера группы. Например, для хлора (Cl) и марганца (Mn), находящихся в VII группе, максимальная степень окисления равна +7 (их высшие оксиды имеют формулы Mn_2O_7 и Cl_2O_7). Свойства этих соединений также во многом похожи.

Минимальная отрицательная степень окисления для элементов групп IV—VII главных подгрупп может быть определена числом 8 – *N*, где *N* — номер группы. Например, для группы V (азот, фосфор и др.) такая степень окисления равна –3 (NH_3, Ca_3P_2); для группы VII (галогены) равна –1 (HF, KCl).

Пример 3.4. Мышьяк As находится в 4-м периоде и группе 15(V) Периодической таблицы. Напишите электронную конфигурацию валентных электронов атома в основном состоянии, предскажите формулу его высшего оксида и водородного соединения. Сравните радиус его атома с радиусом атома фосфора.

Решение. Мышьяк относится к *p*-элементам, главное квантовое число его внешних электронов равно номеру периода, а их количество — номеру группы; в четвертом периоде произошло заполнение 3*d*-подуровня. Следовательно, электронная конфигурация мышьяка: As [Ar] $3d^{10}4s^24p^3$. Максимальная степень окисления этого элемента +5, формула его высшего оксида — As_2O_5. Минимальная степень окисления равна –3 и его соединение с водородом имеет формулу AsH_3. Радиус атома мышьяка больше, чем атома фосфора.

3.2.4. Распространенность элементов. Законы геохнмнн

Периодическая таблица дает первоначальные необходимые сведения о строении атомов элементов и об их химических свойствах. Однако остается неясным, как химические элементы распространены в природе. Среднее относительное содержание каждого элемента, выраженное в атомных или массовых процентах, называют его распространенностью или *кларком*. Такое название было предложено А. Е. Ферсманом в честь американского геохимика Ф. У. Кларка, который в 1889 г. вычислил распространенность элементов в земной коре. Количество атомов различных элементов, присутствующих в том или ином космическом объекте, связано со *строением и процессами превращения атомных ядер*. Вместе с тем, формы, в которых элементы встречаются в природе, определяется их химическими свойствами.

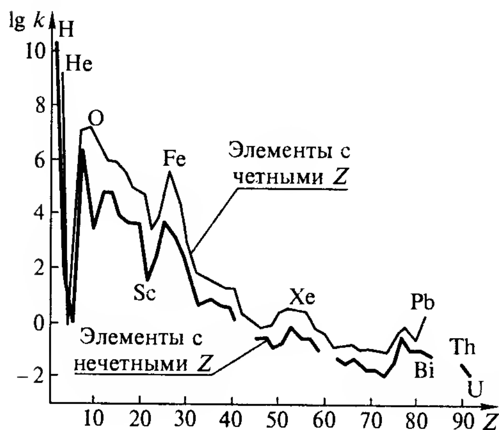


Рис. 3.23. Распространенность элементов во Вселенной (lg *k* — логарифм атомных кларков; относительное содержание кремния принято за $1 \cdot 10^6$)

Содержание различных элементов в космосе и на Земле несколько различно, однако существуют некоторые общие закономерности. На рис. 3.23 и рис. 3.24 приведены кривые распро-

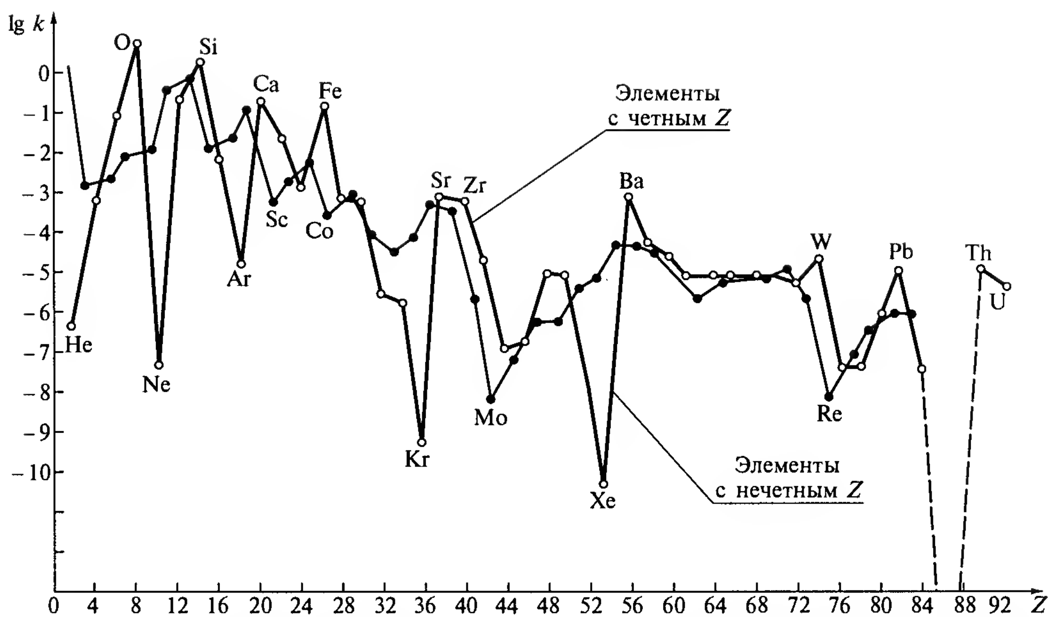


Рис. 3.24. Распространенность элементов в земной коре (lg k — логарифм атомных кларков по Ферсману)

страненности химических элементов во Вселенной и в земной коре соответственно. Из этих рисунков следует, что распространенность химических элементов неравномерно уменьшается при увеличении заряда ядра; относительная распространенность элементов с четным порядковым номером выше, чем с нечетным (на Земле элементы с четными порядковыми номерами составляют 86 % массы земной коры); на кривых распространенности элементов имеются периодически повторяющиеся максимумы, соответствующие ядрам с так называемыми *магическими числами* протонов и нейтронов, например, гелий ($2p$, $2n$), кислород ($8p$, $8n$), кремний ($14p$, $14n$), кальций ($20p$, $20n$) и свинец ($82p$, $126n$); повышенной распространенностью характеризуются элементы с порядковыми номерами от 22 (титан) до 28 (никель), что обусловлено высокой энергией связи нуклонов в этих ядрах (см. рис. 3.13). Железо соответствует максимуму на этой кривой, что свидетельствует о наибольшей стабильности его ядер по сравнению со всеми остальными.

Различия в распространенности элементов на Земле и во Вселенной связаны с процессами, происходившими в ходе земной эволюции, например, радиоактивный распад привел к повышенному содержанию свинца, а диссипация инертных газов привела к уменьшению их содержания. Основную массу земной коры (литосферу, атмосферу, гидросферу и биосферу) составляют кислород (атомный кларк 58,0), кремний (20,0), алюминий (6,6), железо (2,0), кальций (2,0), натрий (2,4), калий (1,4), магний (2,0), титан (0,25), углерод (0,15) и водород (3,0). Остальные элементы составляют менее одного процента. Элементы, кларки которых < 0,01, называют *редкими*. Если элементы обладают слабой способностью образовывать минералы, их называют *рассеянными*.

Таблица 3.9

Классификация элементов по химическому состоянию в природе

Класс	Химическая форма	Основные элементы	Основные места локализации элементов
Атмофильные	Газы	Благородные газы, частично O, N, H	Воздух
Сидерофильные	Простые вещества — металлы	Fe, Co, Ni, Au, платиновые металлы, частично Mn, Re	Земное ядро, на поверхности в виде самородков
Халькофильные	Сульфиды	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, In, Tl	Сульфидные минералы
Литофильные	Силикаты и гидратированные ионы	Элементы групп 1, 2, 3, 4, 5, 6 таблицы Менделеева, O, C, Si, P, галогены	Оксиды, силикаты, солеобразные минералы, морские отложения, морская вода, соленые воды

В зависимости от химических свойств элементов они встречаются в разных формах. В 20-х г. XX столетия В. М. Гольдшмит предложил классификацию элементов, которая применяется и в настоящее время (табл. 3.9).

Контрольные вопросы

3.1. Какова максимальная емкость *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровней?

3.2. Напишите электронную конфигурацию атома Cr и иона Cr^{3+} в невозбужденном состоянии и укажите все квантовые числа валентных электронов атома хрома.

3.3. Разместите в порядке увеличения энергии 2*s*-электронов атомы элементов: He ($Z = 2$), O ($Z = 8$), Na ($Z = 11$), Cl ($Z = 17$).

3.4. В приведенных ниже пáрах выберите частицу, для которой значение первого потенциала ионизации наибольшее: а) Ne, Na; б) S, S^+; в) C, N; г) Na^+, Mg^+; д) N, O.

3.5. Объясните, почему первые потенциалы ионизации переходных элементов 4-го периода имеют близкие значения.

3.6. В каждой из приведенных пар выберите частицу, имеющую больший радиус: а) Fe^{2+}, Fe^{3+}; б) S, Se; в) C, N; г) Na^+, Mg^{2+}; д) O^-, O^+; е) Nb, Ta.

3.7. Рассчитайте величину эффективного магнитного момента в магнетонах Бора для следующих ионов: Cl^-, Ca^+, Na^+, Tl^+, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, V^{3+}. Укажите, какие из этих ионов являются парамагнитными, а какие диамагнитными.

3.8. Напишите уравнения следующих ядерных реакций: а) взаимодействия ^{14}N с ^{4}He с образованием ^{17}O; б) взаимодействия ^{12}C и ^{1}p с образованием ^{13}N; в) взаимодействия ^{14}N и ^{1}n с образованием ^{3}H и ^{12}C.

3.9. Используя табл. 3.5, изобразите график зависимости значения первого потенциала ионизации от порядкового номера для элементов 1-ой группы. Объясните неравномерность изменения I_1.

3.10. Олово Sn находится в 5-м периоде и группе 14(IV) Периодической таблицы. Напишите электронную конфигурацию валентных электронов атома в основном состоянии, предскажите формулу его высшего оксида и водородного соединения. Сравните радиус его атома с радиусом атома свинца.

Глава 4
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Свободные атомы большинства элементов стремятся объединяться друг с другом, образуя системы с более низкой энергией — молекулы, цепи, слои, каркасы.

4.1. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Подавляющее большинство веществ в газообразном состоянии имеют молекулярное строение, их молекулы состоят из двух и более атомов. Исключение составляют благородные газы, молекулы которых одноатомны.

Молекула — устойчивая электронейтральная частица. Она представляет собой мельчайшую частицу вещества, обладающую его химическими свойствами.

Атомы образуют молекулу, поскольку при сближении атомов общая энергия системы (потенциальная и кинетическая) уменьшается. Связь между атомами называют *химической связью*. Она имеет электростатическую природу, т. е. основана на электростатическом взаимодействии всех ядер и электронов, принадлежащих молекуле. На рис. 4.1 показано изменение энергии системы при сближении двух атомов водорода. На некотором расстоянии (r_1) начинается взаимодействие электрона первого атома (e_1^-) с ядром второго, а электрона второго атома (e_2^-) — с ядром первого. Это взаимодействие растет по мере сближения атомов, но на расстоянии $r < r_0$ заметную роль начинает играть отталкивание ядер, что приводит к повышению энергии системы. Расстояние r_0, при котором система имеет наименьшую энергию, соответствует расстоянию между атомами в молекуле, а соответствующая ему энергия называется *энергией связи* (E_0).

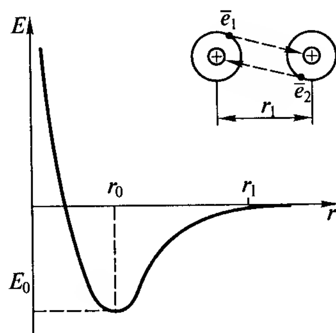


Рис. 4.1. Изменение энергии системы из двух атомов водорода в зависимости от расстояния

Точное описание поведения электронов в молекуле (решение уравнения Шредингера для системы, состоящей из большого числа электронов в поле нескольких ядер), т. е. описание химической связи, практически невозможно. Распределение электронной плотности в молекуле можно однозначно рассчитать только для иона H_2^+. Развитие численных методов позволяет определять строение

Рис. 4.2. Типы химической связи

Спектральные методы исследования. Различные аспекты строения атомов и молекул можно исследовать с помощью спектральных методов. В их основе лежит единый принцип: при определенных условиях вещества способны поглощать энергию электромагнитного излучения $E = hc\lambda^{-1}$, где h — постоянная Планка, c — скорость света, λ^{-1} — волновое число (иногда обозначают $\tilde{\nu}$).

В зависимости от процессов, происходящих в веществе, поглощается излучение с различной энергией. В связи с этим разработаны различные спектральные методы исследования, представленные ниже.

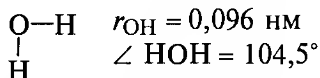
Шкала энергий, кДж/моль	Физическое явление	Спектральный метод	Область применения
10^6	Электронные переходы: внутренние электроны	Рентгеновская спектроскопия	Определение энергии молекулярных и атомных орбиталей. Используется для элементного анализа
10^3	Валентные электроны	УФ-спектроскопия	Определение энергии внешних энергетических уровней, энергии связи. Используется в частности для определения строения комплексных соединений
10^2	d—d и f—f-переходы	Спектроскопия видимого излучения	
1	Колебания молекул	ИК-спектроскопия	Используется для определения длин связи, геометрического строения
10^{-1}	Вращение молекул	Микроволновая спектроскопия	
10^{-3}	Переориентация электронных спинов	ЭПР-спектроскопия	Дает информацию о степени окисления и ближайшем окружении
10^{-5}	Переориентация ядерных спинов	ЯМР-спектроскопия	Определение взаимного расположения атомов в молекуле (структурных групп)

Существуют варианты этих методов, эффективные при определении строения как газообразных и жидких, так и твердых веществ.

молекул, используя различные квантовомеханические приближения. По характеру распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами принято различать *ионный*, *ковалентный* и *металлический* тип связи (рис. 4.2).

При сближении молекул также возникает химическая связь. Межмолекулярные связи отличаются от межатомных значительно меньшей прочностью. При разрыве межмолекулярных связей изменяются не сами вещества, а лишь, например, их агрегатное состояние.

К числу фундаментальных характеристик молекулы относятся ее геометрическое строение и прочность. Геометрическое строение молекулы определяется *межъядерными расстояниями r* и *валентными углами* (углами между прямыми, проходящими через ядра атомов, связанных химической связью):



$r_{OH} = 0{,}096$ нм

$\angle$ HOH = 104,5°

Характеристикой молекулы, определяющей ее прочность, является *энергия связи*. Например, в молекуле воды для разрыва связей с образованием атомов ($H_2O \rightarrow 2H + O$) необходима энергия, равная 928 кДж/моль. Учитывая наличие двух связей O—H, энергию каждой из них можно считать равной 464 кДж/моль.

Кроме того, молекула характеризуется *энергией ионизации*, определяющей прочность связи электрона, *магнитным моментом*, указывающим на количество неспаренных электронов в молекуле, и *дипольным моментом*, определяющим полярность молекулы. Цвет вещества, или, в общем случае, спектры поглощения в УФ и видимой области дают информацию об энергии электронных уровней в молекуле. Объяснить существующие экспериментальные данные о строении молекул и предсказать их свойства призваны модели химической связи. Далее мы рассмотрим каждый тип химической связи.

4.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Для описания ковалентной связи существуют два основных метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Основные особенности этих методов представлены в табл. 4.1. В дальнейшем оба метода будут рассмотрены подробно.

Гильберт Нильтон Льюис (1875—1946). Американский физикохимик. Его работы связаны с химической термодинамикой и теорией строения вещества. Ввел в термодинамике понятие активности, разработал теорию обобщенных электронных пар в моделях ковалентной связи (структуры Льюиса). В 1926 г. практически одновременно с Бренстедом и Лоури предложил новую концепцию кислот и оснований, в которой основой является передача электронной пары: кислоты Льюиса — акцепторы, а основания Льюиса — доноры электронной пары. В 1930-х гг. Льюис разработал метод получения тяжелой воды.

Таблица 4.1

Сравнительная характеристика методов валентной связи и молекулярных орбиталей

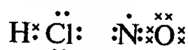
Название метода	Метод валентных связей (МВС)	Метод молекулярных орбиталей (ММО)
Суть метода	Связь осуществляется за счет *пары электронов*, находящихся на орбитали, образовавшейся за счет перекрывания *двух* атомных орбиталей	В молекуле образуется собственная система *молекулярных орбиталей*, на которых находятся *все электроны* данной молекулы
Описание поведения электронов в молекуле (расчет волновой функции)	Волновая функция электронов, образующих связь: $\Psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)$, где ψ_A и ψ_B — волновые функции атомов A и B, 1 и 2 — номера электронов, участвующих в связи	В приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) молекулярные орбитали образуются из атомных: $\begin{cases} \Psi_I = c_1\psi_A + c_2\psi_B \\ \Psi_{II} = c_3\psi_A - c_4\psi_B \end{cases}$
Симметрия орбиталей	Орбитали σ-, π- и δ-симметрии образуют соответственно σ-, π- и δ-связи	МО имеют σ-, π- и δ- и более сложные типы симметрии
Число связей	Количество общих электронных пар	Нет понятия числа связей
Прочность молекулы	Определяется величиной перекрывания АО*	Определяется разностью энергий электронов на МО* и исходных АО
Геометрия молекулы	Определяется направлением в пространстве АО, участвующих в связи	Определяется как положение атомов в пространстве, при котором энергия системы минимальна

* АО — атомные орбитали, МО — молекулярные орбитали.

Данные методы являются альтернативными, каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Выбор того или иного метода зависит от задач, стоящих перед исследователем.

4.2.1. Метод валентных связей

Метод валентных связей (МВС) можно рассматривать как современное развитие теории Льюиса, в соответствии с которой два атома совместно владеют одной или несколькими парами электронов. Например, для HCl и NO электронные структуры Льюиса выглядят так:



где «·» — электроны, принадлежащие одному атому, а «×» — другому.

Согласно МВС связь образуется при перекрывании электронных орбиталей двух атомов и объединении двух электронов — возникает двухэлектронная, двухцентровая связь (2*e*, 2*c*). Известны два *механизма* образования такой связи: либо оба атома предоставляют в общее пользование по одному электрону,

либо один атом (*донор*) предоставляет пару электронов, а другой (*акцептор*) — пустую орбиталь (донорно-акцепторный механизм). Результат один и тот же: две орбитали перекрываются, и на них находятся два электрона. Например, в ионе аммония три связи H—N образованы перекрыванием одноэлектронных облаков, а четвертая — по донорно-акцепторному механизму. В результате все четыре связи неразличимы и равноценны (рис. 4.3).

Рис. 4.3. Два механизма образования ковалентной связи

В МВС ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью, поляризуемостью и направленностью.*

Насыщаемость связи. Количество связей (обобществленных пар электронов), которые имеет атом, определяется числом орбиталей, способных участвовать в образовании связи. Например, атомы бора, углерода, азота на образование связей могут использовать только четыре орбитали (2*s*, 2*p*), поэтому эти элементы максимально четырехковалентны. При этом, чтобы образовать четыре связи, атом бора использует пустую 2*p*-орбиталь как акцептор: $[BF_4]^-$, а атом азота — заполненную орбиталь как донор: $[NH_4]^+$. В случае незаполненных близких по энергии *d*-орбиталей они также (в рамках МВС) могут участвовать в образовании связи. Например, во фториде серы(VI) в образовании связи участвуют 3*d*-орбитали, а в ионе гексаамин никеля(II) — 4*d*-орбитали[1].

В зависимости от симметрии орбиталей, образующих связь, различают σ, π- и δ-связи. Схема образования таких связей приведена на рис. 4.4. Орбитали, образующие σ-связь, имеют цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей ядра. Такая связь может образоваться при перекрывании *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей. Для орбиталей, образующих π-связь, линия, соединяющая ядра, является осью симметрии 2-го порядка, и при этом происходит инверсия знака волновой функции (при повороте орбитали на 180° изменяется только знак волновой функции). Такой вид связи получается при перекрывании *p*- и *d*-орбиталей. Наиболее редкий вид связи — δ-связь образуется при перекрывании *d*-орбиталей, которые симметричны относительно плоскости, проходящей перпендикулярно линии, соединяющей ядра.

Прочность связи. В рамках метода валентных связей прочность связи определяется степенью перекрывания орбиталей, σ-связь всегда прочнее π-связи, а кратная связь (двойная: σ- и π-, тройная: σ- и 2π-) всегда прочнее одинарной (σ-) (табл. 4.2).

Прочность связей, как правило, уменьшается с ростом радиуса атома. Например, в ряду молекул H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te с ростом радиуса центрального атома Э (O, S, Se, Te) прочность связи Э—H уменьшается, их энергии соответственно равны 463, 347, 276, 238 кДж/моль.

Полярность связи. Если связь образована двумя одинаковыми атомами, то электроны в равной степени принадлежат обоим атомам и молекула *неполяр-*

[1] Следует еще раз подчеркнуть, что участие *d*-орбиталей пренебрежимо мало даже в рамках модели МВС.

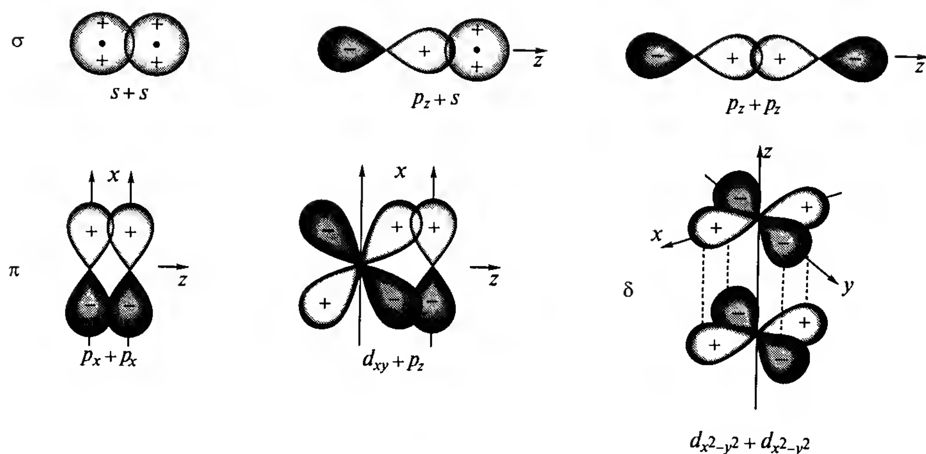


Рис. 4.4. Схема образования σ-, π- и δ-связи

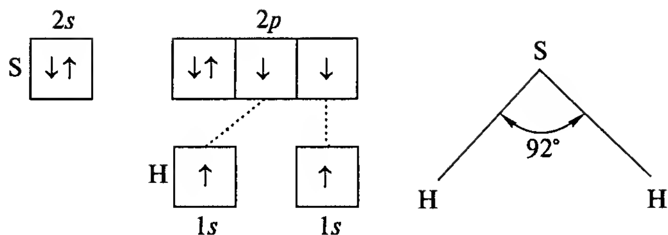
ная. В том случае, когда связь образована двумя разными атомами, электронная плотность смещена в сторону более электроотрицательного атома. Такая связь называется *полярной.* Например, в молекуле HCl электронная пара смещена к атому хлора, на котором возникает эффективный отрицательный заряд (δ-), а на атоме водорода — равный ему положительный (δ+). Величина этого заряда для HCl равна 0,18 абсолютного заряда электрона. При увеличении разности электроотрицательностей атомов, образующих связь, эффективный заряд увеличивается, и в предельном случае можно считать, что электроны полностью переходят к более электроотрицательному атому. Предельным случаем полярной ковалентной связи является ионная связь.

Направленность связи. Геометрия молекулы определяется взаимным расположением в пространстве орбиталей атома, образующих химическую связь. Поскольку связь возникает при перекрывании атомных орбиталей, а они строго направлены в пространстве, то ковалентные связи имеют вполне фиксирован-

Таблица 4.2

Энергии связи различной кратности

Связь	Молекула	Кратность связи	Энергия связи, кДж/моль
C—C	C_2H_6	Одинарная (σ-)	348
C=C	C_2H_4	Двойная (σ- и π-)	614
C≡C	C_2H_2	Тройная (σ- и 2π-)	839
N—N	N_2H_4	Одинарная (σ-)	160
N=N	$(C_6H_5N)_2$	Двойная (σ- и π-)	415
N≡N	N_2	Тройная (σ- и 2π-)	946
C—O	CH_3OH	Одинарная (σ-)	358
C=O	$(CH_3)_2CO$	Двойная (σ- и π-)	745



ное направление, которое определяется максимальной степенью перекрывания орбиталей. Для геометрии молекулы важным является только положение σ-связи. Например, молекула сероводорода H_2S — нелинейная, так как связь образована двумя *p*-орбиталями серы, находящимися под углом 90°.

Однако в некоторых случаях возникает несоответствие между реальной геометрией молекулы и предполагаемым направлением орбиталей в пространстве. Например, из эксперимента известно, что в молекуле метана CH_4 все связи С—Н равноценны и направлены под углом 109°, тогда как, если бы связь осуществлялась «чистыми» *p*- и *s*-орбиталями углерода, три связи (*p*) были бы направлены под углом 90°28′, а направление четвертой (*s*) было бы неопределенным, так как *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию. Для устранения возникшего противоречия в методе валентных связей введено понятие *гибридизации*. Гибридизация — смешение орбиталей по энергии и форме. В приведенном примере с метаном при взаимодействии атомов водорода с атомом углерода орбитали углерода (*s* и три *p*) образуют четыре одинаковые орбитали (sp^3-гибридные), которые и перекрываются с *s*-орбиталями водорода. Для образования гибридных орбиталей необходимы определенные энергетические затраты, но они компенсируются, так как энергия связи с sp^3-гибридными орбиталями больше энергии связи с «чистыми» *p*-орбиталями. Схема образования sp^3-гибридных орбиталей представлена на рис. 4.5.

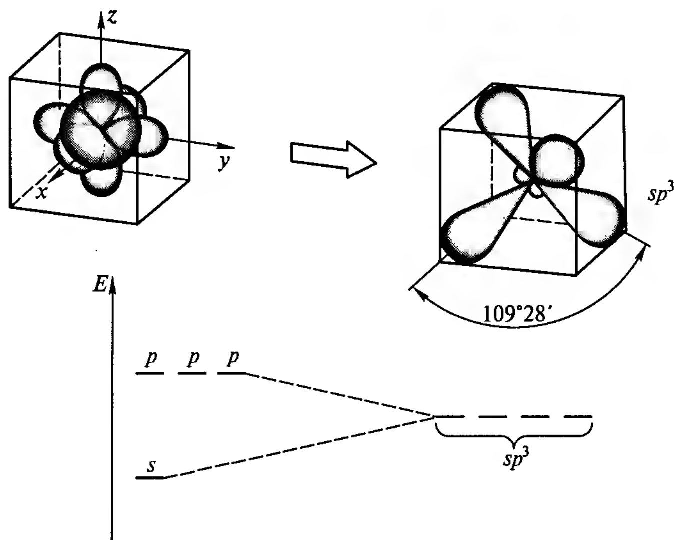


Рис. 4.5. Схема образования sp^3-гибридных орбиталей

В гибридизации наряду с орбиталями центрального атома, образующими σ-связи, участвуют и неподеленные пары электронов. Так, при образовании молекулы оксида углерода(IV) из четырех орбиталей атома углерода *s*- и *p*-орбитали образуют σ-связь с соседними атомами кислорода, а другие две *p*-орбитали образуют π-связь (O=C=O). Только орбитали, формирующие σ-связь, смешиваются, давая гибридные *sp*-орбитали. Основные типы гибридизации приведены в табл. 4.3 (подразд. 4.2.2).

Рассмотрим, как с точки зрения МВС можно описать связь в молекуле SO_2. Определим, какие орбитали серы и кислорода могут участвовать в образовании связи. С одним из атомов O возможно образование σ- и π-связи за счет перекрывания *p*-орбиталей кислорода и серы. Со вторым атомом O возможны два варианта образования σ-связи: атом возбужден (O* $2p_x^2 2p_y^2$) и взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму (сера — донор, кисло-

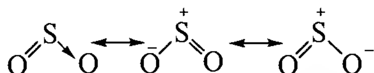
Таблица 4.3

Пространственная конфигурация молекул

МВС		Модель Гиллеспи				Геометрия молекулы	Пример
Формула молекулы	Тип гибридизации в МВС	Число электронных пар: Связывающих	Число электронных пар: Несвязывающих	Тип молекулы	Расположение электронных пар		
AB_2	*sp*	2	0	AB_2	Линейное	Линейная	BeH_2
AB_3	sp^2	3	0	AB_3	Треугольное	Треугольная	BCl_3
		2	1	AB_2E		Угловая	GeF_2
AB_4	sp^3	4	0	AB_4	Тетраэдрическое	Тетраэдр	CH_4
		3	1	AB_3E		Тригональная пирамида	NH_3
		2	2	AB_2E_3		Угловая	H_2O
AB_5	sp^3d	5	0	AB_5	Тригонально-бипирамидальное	Тригональная бипирамида	PF_5
		4	1	AB_4E		Дисфеноид	SCl_4
		3	2	AB_3E_2		Т-образная	ICl_3
		2	3	AB_2E_3		Линейная	XeF_2
AB_6	sp^3d^2	6	0	AB_6	Октаэдрическое	Октаэдр	SF_6
		5	1	AB_5E		Квадратная пирамида	IF_5
		4	2	AB_4E_2		Квадрат	XeF_4
AB_7	sp^3d^3	7	0	AB_7	Пентагонально-бипирамидальное	Пентагональная бипирамида	IF_7
		6	1	AB_6E		Одношапочный октаэдр	SbF_6^{3-}

род — акцептор) (рис. 4.6, *а*); один электрон полностью перешел от серы к кислороду (рис. 4.6, *б*).

Резонансные структуры. Оба кислорода в молекуле SO_2 неразличимы, и поэтому строение этой молекулы можно представить в виде нескольких предельных *канонических форм*:



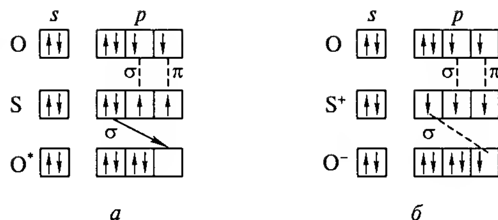
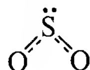


Рис. 4.6. Варианты (*а*, *б*) механизма образования связи в молекуле SO_2

Стрелки между этими формами показывают, что они находятся в *резонансе*, и что электронное состояние молекулы представляет собой *резонансный гибрид*. Реальная молекула SO_2 не имеет ни одной из приведенных структур в чистом виде. Взятые сами по себе, они являются вымыслом, но удовлетворительное описание молекулы можно получить, если предположить, что молекула существует в состоянии, являющимся гибридом этих структур. Такое предположение подтверждается расчетом (см. табл. 4.1), где волновая функция складывается из суммы ковалентных и ионных составляющих.

Часто молекулу SO_2 представляют формулой:



В данном случае предполагают, что π-орбиталь *делокализована* между всеми тремя атомами.

В молекуле SO_2 у атома серы в гибридизации могут участвовать две *p*-орбитали, использованные на образование σ-связи, и одна *s*-орбиталь, имеющая неподеленную пару электронов. Следовательно, атом серы находится в состоянии sp^2-гибридизации, и угол OSO близок 120° (в действительности 119,5°).

Таким образом, МВС позволяет достаточно наглядно представить строение дискретных (не связанных между собой) молекул. Основной недостаток этого метода заключается в предположении двухэлектронной, двухцентровой связи. Поэтому МВС не может без привлечения дополнительных условий объяснить строение:

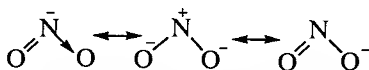
- некоторых молекулярных ионов,
- электронодефицитных молекул, например боранов (двухэлектронные трехцентровые связи, 2*e*, 3*c*),
- «электронизбыточных» молекул, например, в соединениях благородных газов (трехцентровые четырехэлектронные связи, 3*c*, 4*e*).

В рамках МВС трудно объяснить многие магнитные, спектральные и энергетические характеристики молекул.

Более универсальным методом описания химической связи является метод молекулярных орбиталей (ММО). Однако, сначала остановимся на модели Гиллеспи, часто применяемой для определения геометрического строения молекул и основанной на представлении о взаимном отталкивании электронных пар.

Пример 4.1. Определите строение частиц NO_2, NO_2^- и NO_2^+, используя метод валентных связей.

Решение. Ион NO_2^- изоэлектронен молекуле SO_2, поэтому имеет такое же строение: атом азота находится в состоянии sp^2-гибридизации, частица угловая, валентный угол близок 120°. Одна sp^2-гибридная орбиталь занята неподеленной парой электронов, а π-орбитали делокализованы между всеми тремя атомами. Резонансные структуры имеют вид:



Молекула NO_2 содержит на sp^2-гибридной орбитали, не участвующей в образовании связи, на один электрон меньше, поэтому валентный угол ONO в ней больше 120° (132°).

Ион NO_2^+ имеет еще на один электрон меньше. Он изоэлектронен молекуле CO_2, и четыре электрона атома азота образуют по две σ- и π-связи с атомами кислорода. Атом азота находится в состоянии sp-гибридизации, частица линейная ($\angle ONO = 180°$).

4.2.2. Теория взаимного отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи)

Модель Гиллеспи, как и МВС, основывается на предположении о том, что связь осуществляется за счет пары электронов, а геометрическое строение молекул или ионов определяется общим числом электронных пар, окружающих центральный атом. При этом должны выполняться следующие правила [2]:

- электронные пары поделенные и неподеленные располагаются вокруг центрального атома так, чтобы их отталкивание было минимальным, т.е. на максимальном удалении друг от друга;
- неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем поделенная;
- объем, занимаемый связывающей электронной парой, тем меньше, чем больше электроотрицательность атома, связанная с центральным;
- две электронные пары двойной связи занимают больший объем, чем одна электронная пара одинарной связи.

В табл. 4.3 приведено описание пространственной конфигурации молекул с точки зрения МВС (тип гибридизации) и модели Гиллеспи.

На основании этих правил можно предсказать геометрию не только молекул, но и ионов. Покажем это на примере иона ICl_2^-. Центральный атом иода имеет общее число внешних электронов, равное десяти (7 «своих», 2 — хлора и 1 электрон — заряд иона). Они образуют пять электронных пар, две из которых поделенные и три неподеленные. Тип молекулы согласно модели Гиллеспи AB_2E_3, где A — центральный атом, B — поделенные пары электронов, E — неподеленные пары. Пять пар электронов расположены вокруг атома в вершинах пентагональной бипирамиды. Две электронные пары, образующие связь, находятся одна напротив другой, а неподеленные пары — в экваториальной плоскости (рис. 4.7). Такое положение неподеленных пар обусловлено тем, что они занимают больший объем, и в этом случае расположены относительно друг друга под углом 120°, а не 90°. Таким образом, реальная геометрия иона — линейная, валентный угол Cl—I—Cl равен 180°.

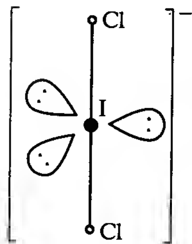


Рис. 4.7. Геометрическое строение иона ICl_2^-

Метод Гиллеспи весьма ограничен и достаточно хорошо описывает лишь строение молекул и ионов p-элементов с боль-

шим количеством одинарных связей, например, межгалогенных соединений и галогенидов благородных газов. К недостаткам модели Гиллеспи относятся:

- неприменимость к большинству соединений *d*- и *s*-элементов;
- неприменимость к соединениям с существенной долей ионности связи;
- невозможность предсказать геометрию молекул и ионов с «инертной» (не имеющей стереоактивности) неподеленной электронной парой. Так, ионы PbI_6^{4}; $TeCl_6^{2-}$ имеют конфигурацию правильного октаэдра, тогда как относятся к типу AB_6E;
- неспособность объяснить строение частиц, содержащих электроны на разрыхляющих орбиталях. Например, валентный угол в ионе ClO_2^- равен 111°, а по методу Гиллеспи эта частица относится к типу AB_2E_2 и угол O—Cl—O должен быть ≤109°.

4.2.3. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (ММО) наиболее универсален и позволяет описывать строение веществ с любым типом химической связи за исключением слабых межмолекулярных взаимодействий. На качественном уровне этот метод достаточно прост, а современное развитие вычислительной техники позволяет легко и быстро проводить полуколичественные расчеты. Основная идея ММО заключается в том, что *все электроны находятся на молекулярных орбиталях, единых для всей системы ядер и электронов данной молекулы*. Для определения волновых функций молекулярных орбиталей используют приближение, называемое *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО): молекулярная волновая функция (МО) получается простым сложением или вычитанием атомных волновых функций (АО):

$$\left.\begin{aligned}\Psi_I &= c_1\psi_A + c_2\psi_B,\\ \Psi_{II} &= c_3\psi_A - c_4\psi_B,\end{aligned}\right\} \qquad (4.1)$$

где Ψ_I, Ψ_{II} — молекулярные волновые функции; Ψ_A, Ψ_B — волновые функции атомов А и В; c_1, c_2, c_3, c_4 — нормировочные множители, указывающие на величину относительного вклада данной АО в МО.

Существует несколько правил, по которым можно определить взаимное расположение молекулярных орбиталей по энергиям, аналогично распределению электронных орбиталей в атоме:

- МО, которая получается при сложении АО, имеет более низкую энергию, чем исходные АО и называется *связывающей*, а при вычитании — более высокую энергию и называется *разрыхляющей*.
- С образованием МО могут взаимодействовать АО, имеющие *сходную симметрию* и *близкую энергию*.
- Количество МО в молекуле равно сумме АО составляющих ее атомов.
- При заполнении МО электронами выполняются принцип наименьшей энергии, принцип Паули и правило Хунда (см. подразд. 3.1.2).

Для двухатомных молекул симметрия молекулярных орбиталей (σ, π и δ) и атомные орбитали, взаимодействие которых возможно, определяются также как и в методе валентных связей (см. рис. 4.4). В случае многоатомных молекул симметрия молекулярных орбиталей другая, ей соответствует своя система обозначений.

Роберт Сандерсон Малликен (1896—1986). Американский физикохимик, первым ввел представление о молекулярных орбиталях, применил квантовую механику к описанию химической связи и интерпретации молекулярных спектров, использовал ЭВМ для расчета различных соединений. Малликен предложил определение электроотрицательности как полусуммы потенциала ионизации и сродства к электрону. Награжден Нобелевской премией по химии в 1966 г. за теоретические исследования природы химической связи и молекулярной структуры. Иногда Р.С. Малликена путают с Р.Э. Милликеном — американским физиком, определившим заряд электрона и тоже Нобелевским лауреатом.

Двухатомные гомоядерные молекулы. Рассмотрим принципы построения МО на примере гомоядерных двухатомных молекул элементов 1-го и 2-го периодов. Простейшей является молекула водорода H_2. Из двух $1s$ атомных орбиталей образуется две σ-орбитали, одна из которых — связывающая σ имеет более низкую энергию, чем АО, а другая — разрыхляющая σ*, — более высокую энергию, чем АО (рис. 4.8).

Два электрона молекулы, согласно принципу Паули, находятся на связывающей орбитали, и энергия молекулы в целом ниже энергии невзаимодействующих атомов. Из энергетической диаграммы видно, что возможно существование молекулярных ионов H_2^+ и H_2^-. Установлено, что такие ионы существуют в действительности, и энергия связи для катиона и аниона равна соответственно 254,98 кДж/моль и 142,12 кДж/моль (для молекулы D_0 = 423,4 кДж/моль). Энергия связи коррелирует с величиной кратности (порядка) связи, которую рассчитывают как полуразность числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Для обоих молекулярных ионов водорода кратность связи равна 1,5. Ион, у которого один электрон находится на разрыхляющей орбитали, менее устойчив, что является проявлением эффекта разрыхления. *Образование частиц, имеющих электроны на разрыхляющих орбиталях, всегда энергетически менее выгодно, чем частиц с электронами только на связывающих орбиталях.*

У атомов элементов 2-го периода появляются p-орбитали и поэтому становится возможным образование МО как σ-, так и π-типа. Если взаимодействие происходит вдоль оси z, то p_z-орбитали дают $\sigma_{св}$ и σ* молекулярные орбитали, а p_x- и p_y-атомные орбитали дают по две $\pi_{св}$- и π*-МО. *Выигрыш в энергии при образовании π-орбитали всегда меньше, чем при образовании σ-орбитали* (рис. 4.9).

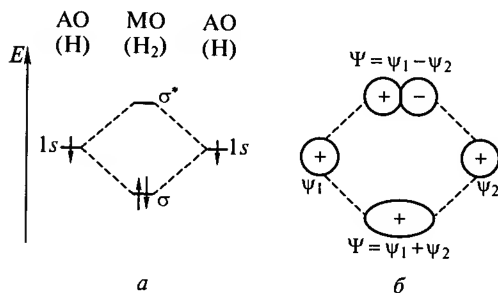


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма МО молекулы водорода (*а*) и схема образования σ_s-орбиталей (*б*)

На рис. 4.9 представлены энергетические диаграммы МО молекул F_2 и N_2. Отличие в положении $2s$- и $2p$-орбиталей атомов N и F заключается в том, что орбитали фтора как более

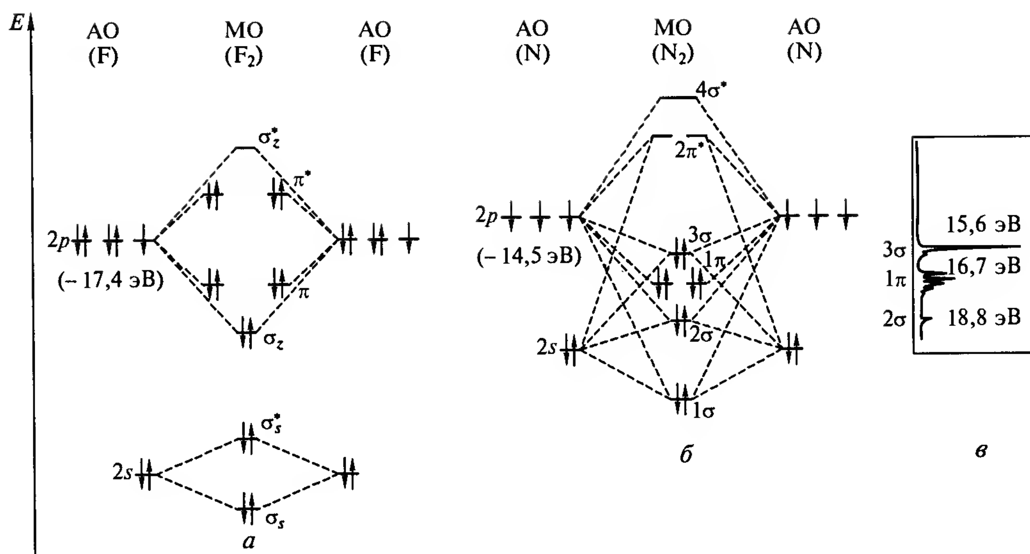


Рис. 4.9. Энергетические диаграммы МО молекул F_2 (*а*) и N_2 (*б*) и фотоэлектронный спектр молекулы N_2 (*в*)

электроотрицательного атома находятся значительно ниже по энергии и, самое главное, разница в энергиях *s*- и *p*-орбиталей ΔE_{s-p} у фтора гораздо больше, чем у азота (см. рис. 3.8, гл. 3). Вследствие этого у фтора σ-взаимодействие 2*s*- и 2*p*-орбиталей практически отсутствует. Такое взаимодействие орбиталей наблюдается только у молекул O_2 и F_2.

Для азота разница энергий 2*s*- и 2*p*-орбиталей меньше, и в образовании всех четырех σ-орбиталей в определенной степени (с разным вкладом, т.е. коэффициентами c_i в формуле (4.1)) принимают участие все четыре атомные орбитали, подходящие по симметрии (*s* и p_z). В результате такого взаимодействия 2σ-орбиталь становится более выгодной, чем σ_s*, а 3σ — менее выгодной, чем σ_p.

Указанное расположение МО подтверждается методом фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4.9). Расчеты показали, что в этих молекулах взаимодействие внутренних 1*s*-орбиталей незначительно, и их с достаточной долей достоверности можно считать ***несвязывающими***, т.е. не изменяющими свою энергию при образовании молекулы и не вносящими существенный вклад в химическую связь; в дальнейшем они учитываться не будут.

Какую информацию о строении и свойствах молекул можно извлечь из энергетических диаграмм МО?

Прочность молекул (энергия диссоциации) определяется выигрышем энергии при образовании молекулы из атомов и коррелирует с величиной кратности (порядка) связи (КС). Так, для фтора КС = (8 – 6)/2 = 1, а для азота КС = (8 – 2)/2 = 3. Молекула N_2 значительно прочнее F_2 (см. табл. 4.4).

Межатомные расстояния также коррелируют с величиной КС. Например, для молекулы O_2 и молекулярного иона O_2^- межатомные расстояния равны 0,121 нм и 0,134 нм, а кратность связи составляет 2 и 1,5 соответственно.

Таблица 4.4

Свойства и электронные конфигурации двухатомных молекул элементов 2-го периода

Электронная конфигурация	Молекулы							
	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
4σ*								
2π*								
3σ								
1π								
2σ*								
1σ								
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия связи D_0, кДж/моль	99	—	276	595	942	494	155	—
Межатомное расстояние r, нм	0,268	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142	—
Потенциал ионизации I_1, эВ	5,0	—		11,4	15,58	12,08	15,69	—
Магнитные свойства	диа-магн.	—	пара-магн.	диа-магн.	диа-магн.	пара-магн.	диа-магн.	—

Магнитные свойства молекул определяются, так же как и для атомов: молекулы и молекулярные ионы парамагнитны, если имеют неспаренные электроны, и диамагнитны, если все электроны спарены.

Энергетические и спектральные характеристики определяются энергией МО. Так, потенциал ионизации (I_1) равен по модулю энергии верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО)[1]. Для молекулы азота потенциал ионизации выше, чем для атома, а у фтора — ниже, так как у азота ВЗМО является 3σ-связывающая орбиталь, лежащая по энергии ниже АО, а у фтора — π*-орбиталь с энергией, большей чем АО.

[1] Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) часто обозначается английской аббревиатурой — HOMO (highest occupied molecular orbital), нижняя свободная молекулярная орбиталь — LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

В табл. 4.4 представлены электронные конфигурации гомоатомных молекул элементов 2-го периода и приведены некоторые их характеристики. Следует учесть, что представленные данные относятся к невозбужденным состояниям молекул. Например, молекула O_2 помимо основного может существовать в двух возбужденных состояниях, в которых она диамагнитна. Однако эти состояния имеют более высокую энергию.

Гетероядерные двухатомные молекулы. Важнейшее отличие гетероядерных двухатомных молекул от гомоядерных заключается в различных энергиях атомных орбиталей взаимодействующих атомов. Рассмотрим в качестве примера две молекулы, содержащие атом водорода (LiH и HF), и молекулу NO, образованную атомами элементов 2-го периода.

В молекулах HF и LiH по энергии взаимодействовать могут 1*s*-орбиталь H, 2*s*- и 2*p*-орбитали Li или F, а по симметрии — 1*s*-орбиталь H и 2*s*- и $2p_z$-орбитали Li или F. Взаимодействие трех АО приводит к образованию трех МО σ-типа. Одна из этих орбиталей является связывающей, вторая практически несвязывающей, т.е. не приводит ни к выигрышу, ни к проигрышу в энергии по сравнению с атомными орбиталями, а третья — разрыхляющая.

Орбитали p_x и p_y не имеют подходящих по энергии и симметрии орбиталей водорода и поэтому не взаимодействуют с орбиталями H и остаются несвязывающими, дважды вырожденными, имеющими π-симметрию. Распределение МО по энергиям зависит от энергий АО. В случае молекулы гидрида лития (присутствующей в газовой фазе) несвязывающей является 2σ-орбиталь. В молекуле HF из-за большой разницы в энергиях (E_{1s}(H) = –13,6 эВ, E_{2s}(F) = –40 эВ, E_{2p}(F) = –17,4 эВ) несвязывающей является 1σ-орбиталь. Ее энергия практически не отличается от энергии 2*s*-орбитали F. Соответствующие энергетические диаграммы представлены на рис. 4.10, из которого следует, что кратность связи в обеих молекулах равна единице. Однако у молекулы LiH связывающая орбиталь находится по энергии ближе к орбитали водорода, и в ее образование больший вклад (в уравнении 4.1 коэффициент $c_H > c_{Li}$) вносит АО водорода.

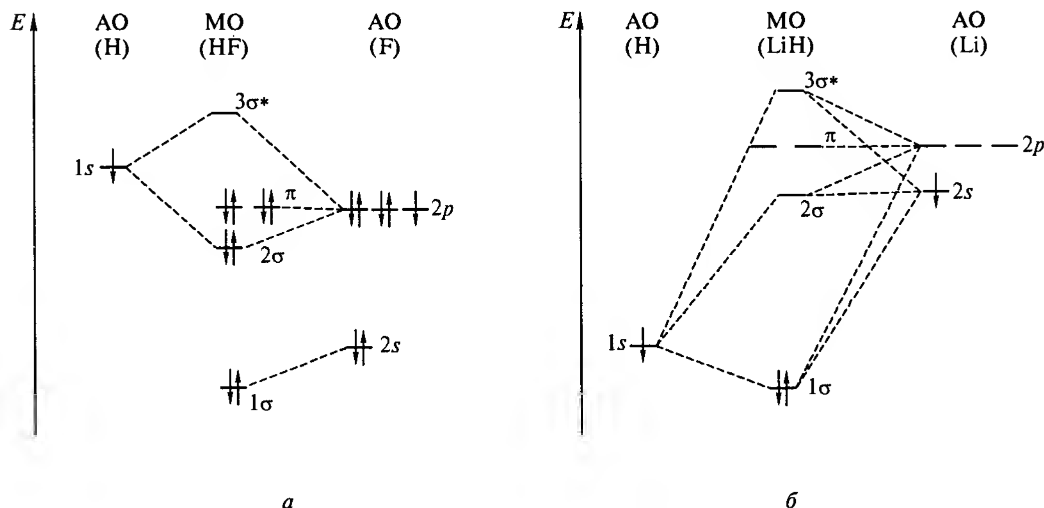


Рис. 4.10. Энергетическая диаграмма МО молекул HF (*а*) и LiH (*б*)

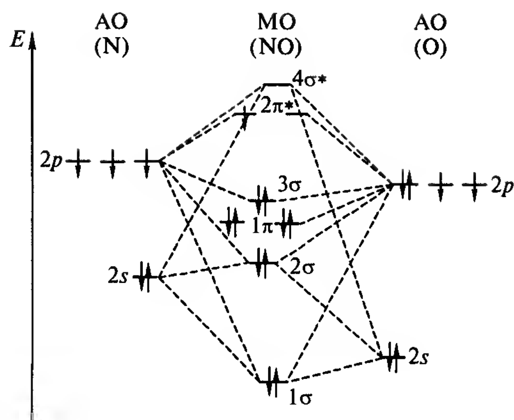


Рис. 4.11. Энергетическая диаграмма МО молекулы NO

Вследствие этого электроны больше сосредоточены у атома водорода — молекула полярна, атом H имеет частичный отрицательный заряд. В молекуле фтороводорода связывающая орбиталь 2σ сосредоточена у атома фтора, который несет некоторый отрицательный заряд.

Рассмотрим теперь схему молекулярных орбиталей молекулы NO (рис. 4.11). Энергия *p*-орбиталей O и N почти одинакова, а разница ΔE_{s-p} у атома кислорода значительно больше. Поэтому в образовании σ-орбиталей принимают участие все орбитали, сходные по симметрии (2*s* и 2*p*), как и в случае молекулы азота. Атомные орбитали π-симметрии (p_x, p_y) образуют по две π связывающие и π разрыхляющие молекулярные орбитали. Как видно из рисунка, у молекулы NO есть один неспаренный электрон на 2π*-орбитали. Поэтому:

• такая молекула должна легко терять один электрон с образованием иона NO^+, так как это приводит к увеличению кратности связи с 2,5 до 3 и, соответственно, увеличению прочности частицы. Действительно, D_0 (NO) = 631,6 кДж/моль, D_0 (NO^+) = 1046 кДж/моль;

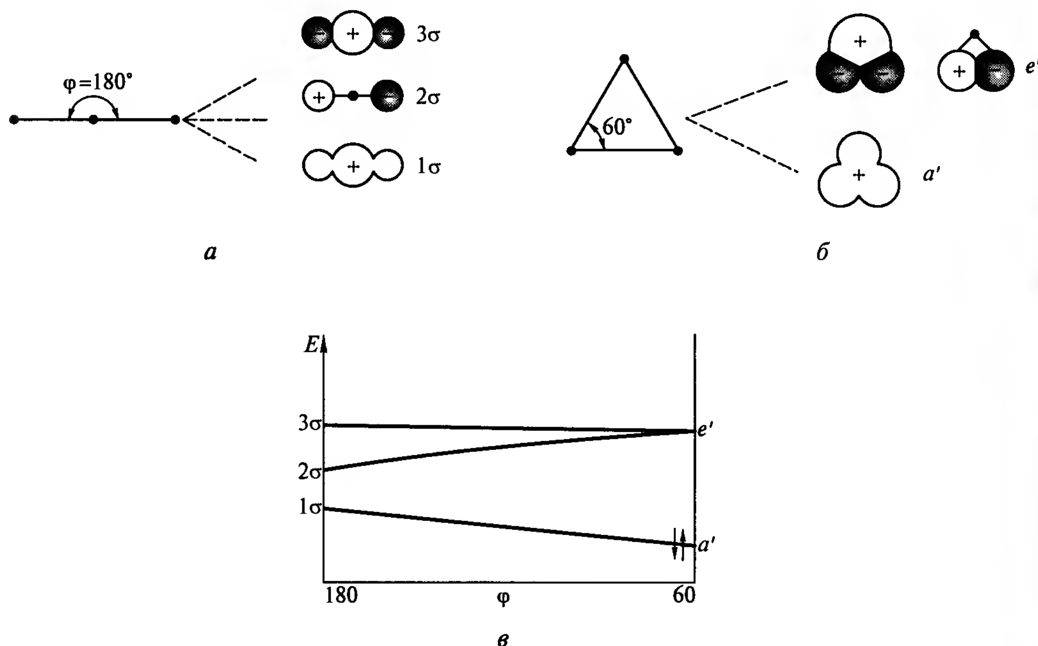


Рис. 4.12. Схема образования молекулярного иона H_3^+:
а — линейного; *б* — треугольного; *в* — зависимость энергии орбиталей *E* от угла φ

• молекула NO является свободным радикалом и должна легко вступать в реакции, проходящие по радикальному механизму;

• молекула NO может димеризоваться, однако полученный димер нестоек, так как свободный электрон находится на разрыхляющей орбитали.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей можно использовать для предсказания свойств молекул.

Геометрия молекул. Применение метода молекулярных орбиталей для описания любых многоатомных молекул не входит в задачи нашего учебника. Ограничимся тем, что разберем простейший случай трехатомной частицы H_3^+, чтобы показать, как метод МО используется для определения геометрии частиц.

Для молекулярного иона H_3^+ можно предположить либо линейное, либо треугольное строение. В линейной частице из трех 1*s*-орбиталей Н возможно образование трех σ-орбиталей — связывающей, несвязывающей и разрыхляющей (рис. 4.12, *а*). Для треугольной частицы тоже возможно образование трех

Электронодефицитные и электроноизбыточные молекулы. Одним из достоинств метода МО является объяснение возможности образования электронодефицитных молекул типа боранов и электронизбыточных молекул, например фторидов ксенона. На рис. 4.13, *б* представлена энергетическая диаграмма МО для фрагмента B—H—B. Она аналогична диаграмме, приведенной на рис. 4.12 для линейной частицы H_3^+.

Электроноизбыточными обычно называют частицы, в которых электронов больше, чем необходимо для образования двухэлектронных, двухцентровых связей (МВС). Например, в молекуле XeF_2 у атома ксенона имеется 8 валентных электронов, а у атомов фтора по 7. Диаграмма МО такой молекулы представлена на рис. 4.10, *а*. Здесь, так же как и в предыдущем случае, между тремя атомами образуются делокализованные молекулярные орбитали. Однако на них расположено 4 электрона, что соответствует *трехцентровой четырехэлектронной связи* (3*с*, 4*е*).

Как видно из рисунка, обе частицы устойчивы, так как электроны находятся на связывающей орбитали в случае 3*с*, 2*е*-связи и на связывающей и несвязывающей в случае 3*с*, 4*е*-связи.

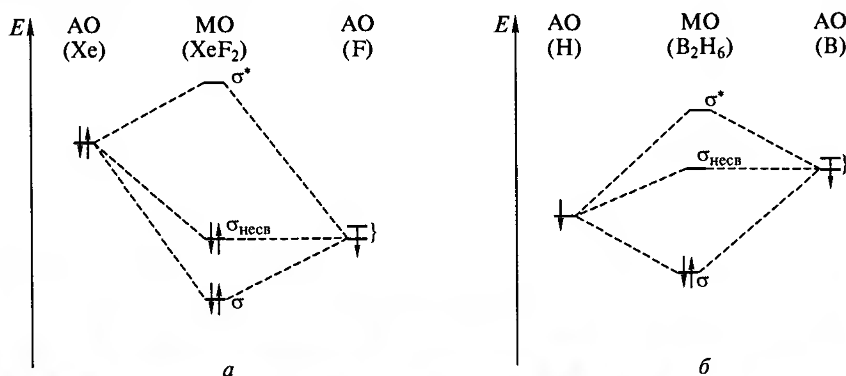


Рис. 4.13. Фрагмент энергетической диаграммы МО линейной молекулы XeF_2 (*а*) и молекулы B_2H_6 (*б*); значком «}» обозначены групповые орбитали крайних атомов

молекулярных орбиталей: одной связывающей *a'* и двух разрыхляющих *e'*, имеющих иную симметрию (рис. 4.12, *б*). Электрон, находящийся на орбитали *a'*, имеет более низкую энергию, чем находящийся на 1σ, поэтому для H_3^+ более выгодна треугольная конфигурация. Действительно, в газовой фазе спектральными методами обнаружен ион H_3^+ именно такой формы. Есть основания предполагать, что взаимодействие дейтерия D_2 с суперкислотой $HF + SbF_5$ протекает через образование промежуточной частицы $[D_2H]^+$. Приведенный пример интересен тем, что показывает возможность образования делокализованных орбиталей. Такая орбиталь объединяет все три атома, а не два, как в случае обычной двухцентровой связи. Так, в частице H_3^+ три атома связаны двумя электронами. Это простейший случай *трехцентровой двухэлектронной связи* (3*c*, 2*e*).

Пример 4.3. Какая из частиц, CN или CN^-, имеет большее межъядерное расстояние? Приведите пример гомоядерной и гетероядерной молекулы, изоэлектронной аниону CN^-.

Решение. Электронная конфигурация молекулы CN: $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1$, а кратность связи в ней КС = (7 – 2)/2 = 2,5. Благодаря наличию неспаренного электрона частица ·CN легко образует димер (CN_2). У иона CN^- на один электрон больше, причем он находится на 3σ-связывающей орбитали. Электронная конфигурация этого иона $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ и КС = 3. Для частиц, состоящих из одинаковых атомов, больше межъядерное расстояние у частицы с меньшей кратностью связи, следовательно, у молекулы CN. (Действительно, r(CN) = 0,117 нм, $r(CN^-)$ = 0, 114 нм.) Изоэлектронные частицы содержат равное количество электронов; аниону CN^- изоэлектронны молекулы N_2 и CO.

4.3. ИОННАЯ СВЯЗЬ

При взаимодействии наиболее электроотрицательных атомов с наиболее электроположительными образуется связь с большой степенью полярности. Например, в газообразной молекуле NaF эффективные заряды на атомах натрия и фтора равны +0,84 и –0,84. Электрическое поле равномерно распределяется в пространстве, поэтому взаимодействие двух ионов друг с другом не может полностью компенсировать их поля. Они сохраняют способность притягивать ионы противоположного знака по другим направлениям. Это приводит к тому, что такие атомы легко образуют твердые вещества, структурными единицами которых являются ионы. Их называют *ионными кристаллами*. Подробное строение твердых веществ будет обсуждаться в подразд. 4.6. Здесь же мы остановимся на вопросах общей характеристики ионной связи: прочности, пространственном расположении ионов, электронном строении.

Прочность. Прочность ионных кристаллов можно определить, учитывая кулоновское взаимодействие ионов ($E_{кул}$) и отталкивание их электронных оболочек ($E_{отт}$). Энергия кулоновского взаимодействия равна

$$E_{кул} = \frac{Az^+z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (4.2)$$

где z^+, z^- — заряды ионов; e — заряд электрона; ε_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме; r — межъядерное расстояние; A — константа Маделунга, характеризующая геометрию взаимного расположения ионов в кристаллической решетке.

Энергия отталкивания электронных оболочек пропорциональна $1/r^n$, где n — величина, зависящая от электронной конфигурации ионов. Энергию кристаллической решетки $U°$ для ионных кристаллов можно вычислить по уравнению Борна—Ланде:

$$U^\circ = \frac{AN_A z^+ z^- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (4.3)$$

или рассчитать из термодинамических данных по циклу Борна—Габера (рис. 4.14).

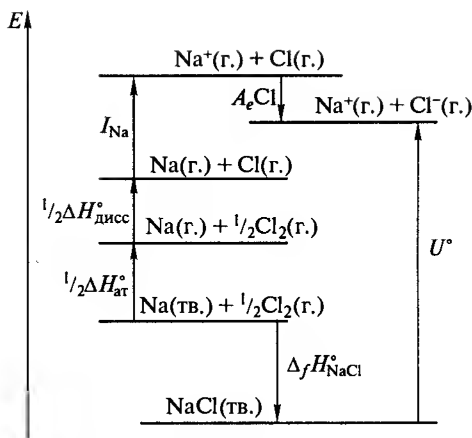


Рис. 4.14. Схема определения энергии кристаллической решетки NaCl по циклу Борна—Габера:

$$U^\circ = -\Delta_f H^\circ_{NaCl} + \Delta H^\circ_{ат} + 1/2\Delta H^\circ_{дисс} + I_{Na} - E_{Cl}$$

В том случае, если полученные значения энергии кристаллической решетки близки друг другу, можно с достаточной долей достоверности считать соединение ионным. Например, для кристаллов NaCl значения, рассчитанные двумя этими способами, равны соответственно 756 и 786 кДж/моль, а для AgCl — рассчитанное по уравнению Борна—Ланде: 784 кДж/моль, а по циклу Борна—Габера: 951 кДж/моль. Следовательно, хлорид натрия можно считать ионным, а хлорид серебра — нет.

Константа Маделунга. Кулоновское притяжение и отталкивание между ионами в кристаллической решетке учитывает константа Маделунга. Рассмотрим решетку типа NaCl (рис. 4.15). Расстояние между соседними ионами натрия и хлора равно сумме ионных радиусов r. Каждый ион натрия (или хлора) окружен шестью ионами противоположного заряда на расстоянии r и двенадцатью ионами того же заряда на расстоянии $r\sqrt{2}$. Следующие восемь ионов противоположного заряда расположены уже на расстоянии $r\sqrt{3}$ и т.д. Поскольку энергия кулоновского взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию, то в данном случае

$$E \sim 1/r\left(6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - ...\right).$$

Выражение в скобках и есть константа Маделунга (A), не зависящая от природы ионов, а определяемая только типом кристаллической решетки. Для кристаллов типа NaCl величина A = 1,7476.

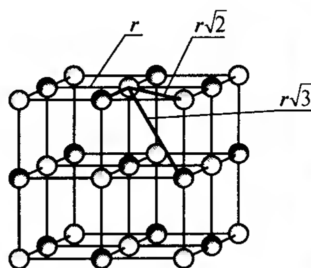


Рис. 4.15. Расстояния между атомами в структуре NaCl

Пространственное расположение ионов. Вследствие равномерного распределения электрического поля в пространстве ионы стремятся окружить себя как можно бóльшим числом противоионов. Поэтому *координационное число* (число ближайших соседей) в ионных кристаллах определяется не электронным стро-

Таблица 4.5

Зависимость типа структуры от соотношения ионных радиусов

Соотношение r_-/r_+	Координационное число	Тип структуры	Примеры соединений
< 0,414	4	Сфалерит (ZnS)	CuCl, CdS, InAs
< 0,732	6	NaCl	LiCl, KBr, TiO, PbTe
< 1,37	8	CsCl	CaS, CsCN, NH_4Cl

ением ионов, а относительными размерами аниона и катиона. В табл. 4.5 представлены соотношения ионных радиусов и соответствующие им координационные числа, а также типы кристаллических решеток некоторых химических соединений.

Электронная структура. Электронную структуру твердых кристаллических веществ также можно рассматривать с точки зрения метода молекулярных орбиталей. Так, при взаимодействии атомных орбиталей двух атомов образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая; при взаимодействии трех орбиталей трех атомов — три МО, а при взаимодействии N орбиталей, принадлежащих N атомам кристалла, — N расположенных близко по энергии молекулярных орбиталей (рис. 4.16). Эти орбитали отвечают некоторому диапазону энергий, который называется энергетической *зоной*. Другие атом-

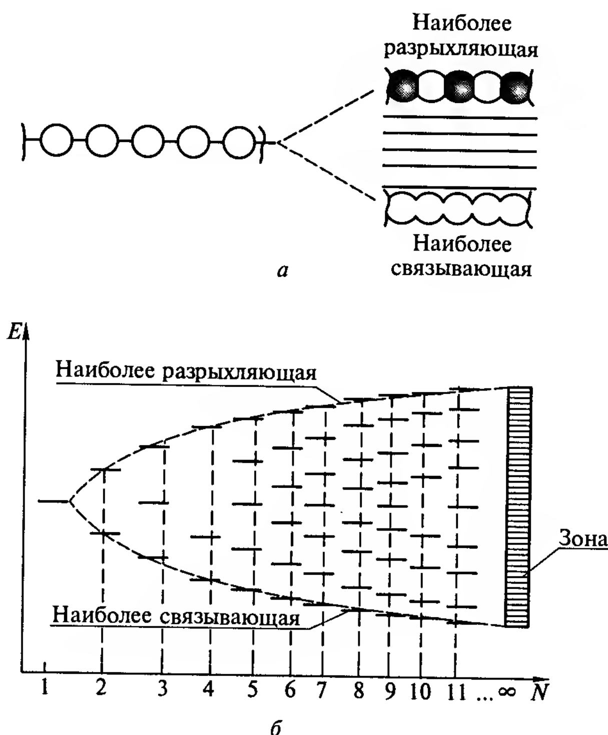


Рис. 4.16. Схема образования МО в кристалле (*а*) и энергетическая диаграмма (*б*)

ные орбитали, взаимодействуя, образуют другую зону. Между такими зонами существует *запрещенная зона* (E_g). На рис. 4.17 представлена энергетическая диаграмма МО молекулы NaCl (в газовой фазе) и зонная модель кристалла NaCl. Нижняя (заполненная электронами) зона называется *валентной зоной*, а верхняя (полностью пустая) — *зоной проводимости*. Рентгеноэлектронный спектр[1] (рис. 4.17, *в*) показывает энергию достаточно локализованных на хлоре валентных зон кристалла NaCl.

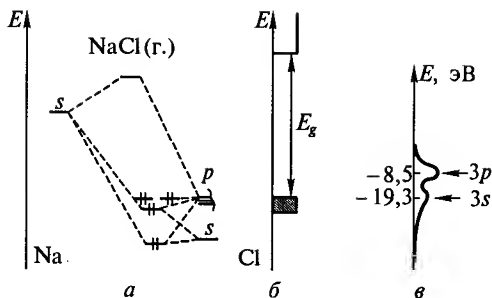


Рис. 4.17. Схема энергетической диаграммы МО молекулы NaCl (*а*); энергетических зон (*б*) и рентгеноэлектронного спектра кристалла NaCl (*в*); E_g — запрещенная зона

Большой энергетический зазор между этими зонами (большая ширина запрещенной зоны) указывает на то, что хлорид натрия — диэлектрик. Подробнее различия металл—полупроводник—диэлектрик будет обсуждаться в следующем разделе.

Пример 4.4. Рассчитайте энергию кристаллической решетки MgO (структурный тип NaCl) по циклу Борна—Габера и по уравнению Борна—Ланде. Какой вывод можно сделать о ионности связи в кристалле оксида магния? Не проводя дополнительных расчетов, предположите, у какого из веществ фторида натрия или оксида магния — более прочная кристаллическая решетка.

Решение. Энергию кристаллической решетки по циклу Борна—Габера можно вычислить по формуле

$$U^\circ_{MgO} = -\Delta_f H^\circ_{MgO} + \Delta_{ат} H^\circ_{Mg} + {}^1/_2 \Delta_{дисс} H^\circ_O + (I_1 + I_2)_{Mg} + (E_1 + E_2)_O =$$

$$= 602 + 146 + 249 + 733 + 1447 - 141 + 798 = 3834 \text{ кДж/моль}.$$

Для вычислений по уравнению Борна—Ланде необходимо использовать величины в единицах СИ.

Лайнус Полинг (1901—1994). Американский ученый. Внес большой вклад в исследование природы химической связи. В области кристаллохимии им составлены таблицы ионных радиусов, определены правила образования ионных кристаллических структур, введено понятие «дефектной структуры». Он разработал также метод валентных связей, теорию резонанса, ввел понятие и составил шкалу электроотрицательности элементов. В 1954 г. «за исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры сложных соединений» Л. Полинг получил Нобелевскую премию. В более позднее время Л. Полинг занимался исследованиями в области биоорганической химии. В 1962 г. ему присуждена Нобелевская премия мира.

---

[1] Рентгеноэлектронная спектроскопия аналогична фотоэлектронной с той разницей, что для «выбивания» электронов в ней используется не УФ-энергия, а энергия рентгеновского излучения.

$$U^\circ = \frac{N_A A|z|^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 (r_+ + r_-)}\left(1-\frac{1}{n}\right) = \frac{6,02\cdot 10^{23}\cdot 1,7476\cdot 2^2(1,602\cdot 10^{-19})^2}{4\cdot 3,14\cdot 8,85\cdot 10^{-12}(72+140)\cdot 10^{-12}}\left(1-\frac{1}{7}\right) =$$

$$= \frac{1,08\cdot 10^{-13}}{2,36\cdot 10^{-20}}\cdot 0,857 = 3\,922\,000 \text{ Дж/моль}.$$

Расхождение в этих величинах не превышает 2%, поэтому можно считать, что строение MgO хорошо описывается ионной моделью.

У фторида натрия и оксида магния кристаллическая решетка одного типа, все ионы имеют электронную конфигурацию Ne, поэтому сумма ионных радиусов должна отличаться незначительно. Основное различие — в зарядах ионов. Следовательно, более прочной является решетка MgO.

4.4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлической обычно называют связь между атомами металлов в твердом состоянии. В газовой фазе между атомами металлов имеет место обычная ковалентная неполярная связь (см. Li_2 в табл. 4.4). При образовании твердого вещества, так же как в любых кристаллах, образуются энергетические зоны — делокализованные молекулярные орбитали. В отличие от ионных кристаллов, рассмотренных выше, энергетические зоны в металлических кристаллах значительно шире и даже могут перекрываться (рис. 4.18, *а*), что связано с большой степенью перекрывания атомных орбиталей металлов и их высокими координационными числами.

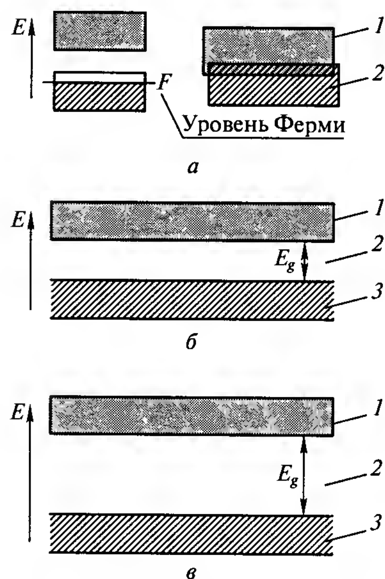


Рис. 4.18. Схема энергетических зон:

а — в металле: *1* — зона проводимости; *2* — валентная зона (частично заполненная или перекрывающаяся с зоной проводимости); *б* — в полупроводнике; *в* — в диэлектрике; *1* — зона проводимости (пустая); *2* — запрещенная зона; *3* — валентная зона (заполненная)

Электропроводность — основное определяющее свойство веществ с металлическим типом связи. Свободное перемещение электронов возможно, когда в пределах энергетической зоны есть уровни, не занятые электронами или заполненные наполовину. Это возможно, если зона заполнена неполностью. Например, у n атомов натрия ($3s^1$) валентная зона может вмещать $2n$ электронов, а в ней находится только n электронов. С другой стороны, при перекрывании полностью заполненной и свободной зон также появляется возможность свободного перемещения электронов. Этот вариант, например, объясняет металлические свойства элементов группы 2.

Описание химической связи в металлах с позиций зонной теории в основном согласуется с представлением о том, что в металлах связь осуществляется с участием «электронного газа» — делокализованных электронов.

Связь в металлических кристаллах, так же как в ионных, является ненаправленной и ненасыщаемой. Поэтому атомы металла чаще всего образуют плотнейшие упаковки (см. подразд. 4.5), координационные числа у них большие (обычно 12).

Прочность металлических кристаллов определяется разностью энергий электронов в кристалле и в изолированных атомах, что, в свою очередь, зависит от

Вещества со свойствами металлов. Металлическими свойствами могут обладать вещества, которые в обычных условиях являются типичными неметаллами. Чтобы понять это явление, рассмотрим рис. 4.19. Величина перекрывания энергетических зон зависит от расстояния между атомами. Так, для натрия при некотором расстоянии r_0 3*s*- и 3*p*-зоны перекрываются, а 2*p*- и 2*s*-орбитали даже не образуют зон, а остаются в виде дискретных АО. Если было бы возможно сблизить атомы на расстояние $r < r_0$, то и эти орбитали образовали бы перекрывающиеся зоны. Следовательно, чтобы вещество обладало металлическими свойствами, необходимо сблизить атомы, чего, в частности, можно добиться воздействием высоких давлений. Даже такой типичный неметалл как иод может перейти в металлическое состояние при давлении 21 ГПа.

Металлической проводимостью могут обладать не только простые, но и сложные вещества. Главное, чтобы в результате взаимодействия атомных орбиталей образовалась зона, частично заполненная электронами. Например, оксид титана(II) является металлом, его проводимость при 25 °С имеет порядок 10^5 См · м$^{-1}$. В кристалле TiO со структурой NaCl возможно взаимодействие d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}-орбиталей титана с образованием *d*-зоны (рис. 4.20). Емкость этой зоны соответствует шести электронам на один атом титана, а находится в ней только по два электрона от каждого атома. Следовательно, зона заполнена частично, что обусловливает металлическую проводимость оксида титана. Самостоятельный интерес представляют оксидные бронзы типа Na_xWO_3 или Li_xCoO_2, также имеющие металлическую проводимость, как правило, сочетаемую с высокой ионной проводимостью (электронно-ионные проводники)[1].

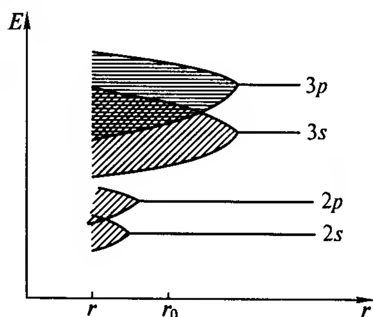


Рис. 4.19. Зависимость степени перекрывания энергетических зон от расстояния

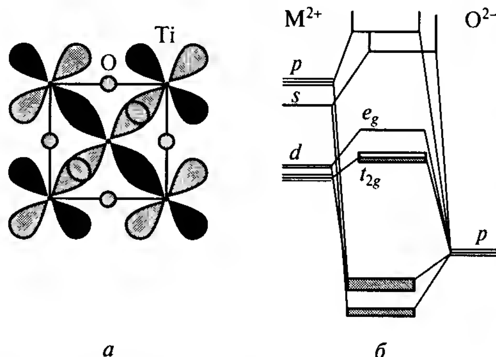


Рис. 4.20. Схема перекрывания *d*-орбиталей (*а*) и структура зон (*б*) в кристаллах оксида титана(II)

[1] Об электронной и ионной проводимости твердых веществ см. книгу А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. Ионика твердого тела. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000 г.

структуры энергетических зон. В кристаллах наивысший энергетический уровень, который занимают электроны при 0 К, называется *уровнем Ферми*. Энергия Ферми играет ту же роль, что и энергия высшей заполненной орбитали в изолированной молекуле — она определяет энергию, необходимую для удаления электрона (работу выхода).

В том случае, если валентная зона заполнена полностью, вещества не обладают металлической проводимостью, и их электрофизические свойства в основном зависят от величины запрещенной зоны. При этом граница между полупроводниками и диэлектриками весьма условна (рис. 4.18, *б*, *в*). Электропроводность таких соединений определяется количеством электронов, энергии которых достаточно, чтобы преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости. Для возбуждения электронов в зону проводимости может хватить энергии ИК-излучения (Ge, PbTe, InSb) или потребуется излучение большей энергии. При сильном электрическом разряде возможен переход электронов и в диэлектриках (пробой изолятора). К полупроводникам относят вещества с шириной запрещенной зоны менее 3 эВ. Металлы и полупроводники отличаются не только величиной проводимости, но и характером ее температурной зависимости. У металлов при повышении температуры проводимость понижается из-за уменьшения подвижности носителей за счет рассеяния из-за колебаний решетки. У полупроводников, наоборот, проводимость с ростом температуры увеличивается, так как возрастает количество электронов, перешедших в зону проводимости ($E \sim h\nu = kT$). Величина запрещенной зоны во многом зависит от электронного строения атомов. Например, сближение *s*- и *p*-уровней, сопровождающееся увеличением главного квантового числа, приводит к уменьшению величины запрещенной зоны при переходе от алмаза к серому олову, также имеющему структуру алмаза. В табл. 4.6 приведены некоторые электрофизические свойства простых веществ и соединений.

Таблица 4.6

Ширина запрещенной зоны и проводимость некоторых веществ

Вещество	Ширина запрещенной зоны (E_g), эВ	Проводимость (σ), $См \cdot м^{-1}$*	Примечание
С(алмаз)	5,2	10^{-12}	Диэлектрик
Si	1,1	$5 \cdot 10^{-4}$	Полупроводник
Ge	0,72	2,5	Полупроводник
α-Sn	0,08	10^{6}	Полупроводник
β-Sn	—	$9,1 \cdot 10^{6}$	Металл
InP	1,3	400	Полупроводник
InAs	0,33	10^{4}	Полупроводник
Al_2O_3	8,0	$3 \cdot 10^{-13}$	Диэлектрик
PdO	0,05—0,10	4	Полупроводник
ReO_3	—	$2 \cdot 10^{7}$	Металл

* См — сименс, См = $Ом^{-1}$.

4.5. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Особенностью строения твердого тела является существование бесконечно большого количества атомов, прочно связанных друг с другом, в отличие от дискретных молекул, из которых построены жидкости и газы. Обычно все твердые вещества разделяют на *кристаллические*, имеющие дальний порядок расположения частиц, и *аморфные*, обладающие только ближним порядком. Почти все неорганические твердые вещества являются кристаллическими. По характеру химической связи различают металлические, ионные, ковалентные и молекулярные кристаллы. Можно выделить некоторые физические свойства, характерные для каждого типа. Например, молекулярные кристаллы всегда обладают низкими температурами плавления, так как силы межмолекулярных взаимодействий, удерживающие молекулы в кристалле, достаточно слабы. С другой стороны, температуры плавления ионных кристаллов, напротив, обычно высоки. В табл. 4.7 представлены свойства кристаллов с различными типами связи.

В кристаллических веществах составляющие их частицы (атомы, молекулы или ионы) периодически правильно повторяются в трех измерениях, образуя бесконечную структуру, называемую кристаллической решеткой.

Симметрия и *порядок* — отличительные характеристики кристаллов. Симметричными называют тела, состоящие из равных, одинаковых частей, которые могут совмещаться друг с другом (операции пространственного отображения объекта, при которых геометрический образ совпадает с исходным). Существует много различных элементов симметрии: плоскость, ось, центр симметрии, трансляция и другие. Предмет имеет *плоскость симметрии*, если две его части можно совместить друг с другом только при отражении в этой плоскости, как в зеркале. Другой очень распространенный элемент симметрии — *ось симметрии*. На рис. 4.21 показаны фигуры, обладающие такими осями. Если представить себе ось, проходящую через центр фигуры, то при повороте вокруг нее треугольники совместятся друг с другом. Чтобы части первого узора совместились, надо повернуть его на пол-оборота. Такой узор имеет ось симметрии второго порядка. Второй узор надо повернуть на 120° (т.е. на 1/3 оборота) для его совмещения с исходным, следовательно, у него ось третьего порядка.

Все кристаллы симметричны. Это значит, что в них можно найти различные элементы симметрии. На рис. 4.22 показаны некоторые плоскости и оси симметрии куба.

Еще один элемент симметрии — *трансляция* — возможен только в бесконечных фигурах. Трансляция — это перенесение деталей структуры параллельно самим себе вдоль какого-либо направления (рис. 4.23).

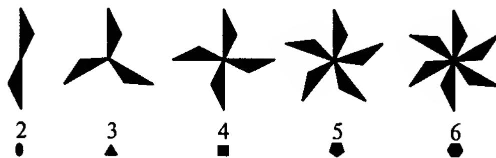


Рис. 4.21. Фигуры с осями симметрии 2, 3, 4, 5 и 6-го порядков (цифрами обозначены номера порядков); оси симметрии перпендикулярны плоскости рисунка

Элементы симметрии сочетаются друг с другом только по строгим математическим законам. Всего таких сочетаний для кристаллических структур может быть 230. Их называют федоровскими

Таблица 4.7

Физические свойства и типы химической связи в кристаллах

Структуры и их характеристика				Физические свойства			
Тип кристалла	Вещество	Структурная единица	Тип связи	Температура плавления	Твердость	Электропроводность	Растворимость
Молекулярные	Ar, O_2, I_2, H_2O, PCl_3, P_4, C_6H_6	Молекула	Между атомами ковалентная, между молекулами в кристалле — дисперсионные силы	Низкая	Мягкие	Диэлектрики	Растворимы в неполярных растворителях
Ковалентные каркасные	C (алмаз), ZnS, TiO_2, $BaTiO_3$, Si, SiO_2	Атом	Ковалентная	Высокая	Твердые	Диэлектрики, полупроводники	Малорастворимые
Металлические	Na, Zn, Al, сплавы	Атом	Металлическая	Большой диапазон	Большой диапазон, ковкие	Проводники	Растворимы в жидких металлах с образованием сплавов
Ионные	LiH, NaCl, Na_2CO_3, $[Ni(NH_3)_6]SO_4$	Ион	Ионная	Высокая	Твердые	Диэлектрики (в расплаве — проводники)	Растворимы в полярных растворителях

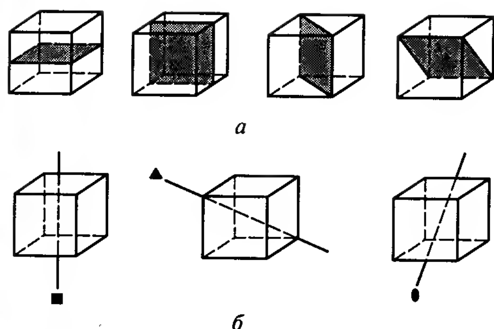


Рис. 4.22. Некоторые плоскости (*а*) и оси (*б*) симметрии куба

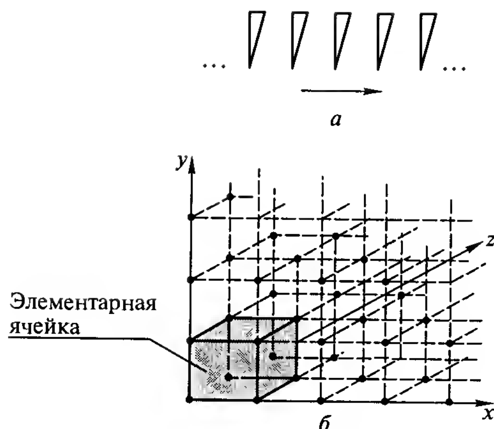


Рис. 4.23. Система, обладающая трансляцией (*а*) (показана стрелкой); трансляция по осям *xyz* приводит к образованию кристаллической решетки (*б*)

пространственными группами в честь кристаллографа Е. С. Федорова, который одновременно с немецким математиком А. Шенфлисом в конце XIX в. вывел эти законы.

В кристаллической решетке можно выделить наименьший параллелепипед, перемещением (трансляцией) которого во всех трех измерениях получается кристалл. Такая структурная единица называется *элементарной ячейкой*. Длины векторов трансляции *a*, *b*, *c* и углы между ними α, β, γ называются *параметрами элементарной ячейки*. Всего существует 14 типов элементарных ячеек, которые называются решетками Браве, по имени французского ученого, показавшего, что любую другую ячейку можно преобразовать в одну из этих четырнадцати. Эти решетки отличаются друг от друга кристаллографической симметрией и типом центровки, т. е. расположением дополнительных атомов того же типа, что и в вершинах элементарной ячейки. Все типы решеток Браве представлены в табл. 4.8.

Перейдем теперь к рассмотрению кристаллической структуры реальных веществ. Одним из наиболее распространенных подходов является их описание в приближении *плотнейших шаровых упаковок* (ПШУ), которое чаще всего используется для характеристики структуры металлов. Все атомы в металлическом кристалле одинаковы, в нем нет предпочтительных направлений связи, как в ковалентных кристаллах. В плоскости существует только один способ размещения шаров — так, чтобы каждый был окружен шестью ближайшими соседями (рис. 4.24). Во втором слое каждый шар ложится в углубление между шарами нижнего слоя тоже только одним способом. А вот в третьем слое есть два варианта расположения шаров, так как во втором слое есть два типа углублений: непосредственно над шарами первого слоя и над пустотами первого слоя. Если шары третьего слоя заполняют лунки и точно повторяют расположение первого, то слои чередуются как АВАВАВ (рис. 4.24, *а*). Упаковка оказывается двухслойной, а элементарная ячейка — *гексагональной*. Этот способ упаковки шаров называется *гексагональной плотнейшей упаковкой* (ГПУ)

Таблица 4.8

Решетки Браве

Кристаллографическая система	Параметры элементарной ячейки	Тип центровки	Форма элементарной ячейки
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Примитивная	
		Объемноцентрированная	
		Гранецентрированная	
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Примитивная	
		Объемноцентрированная	
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	Примитивная	120°

Кристаллографическая система	Параметры элементарной ячейки	Тип центровки	Форма элементарной ячейки
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Примитивная	
		Примитивная	
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Объемноцентрированная	
		Базоцентрированная	
		Гранецентрированная	
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Примитивная	
		Базоцентрированная	
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Примитивная	

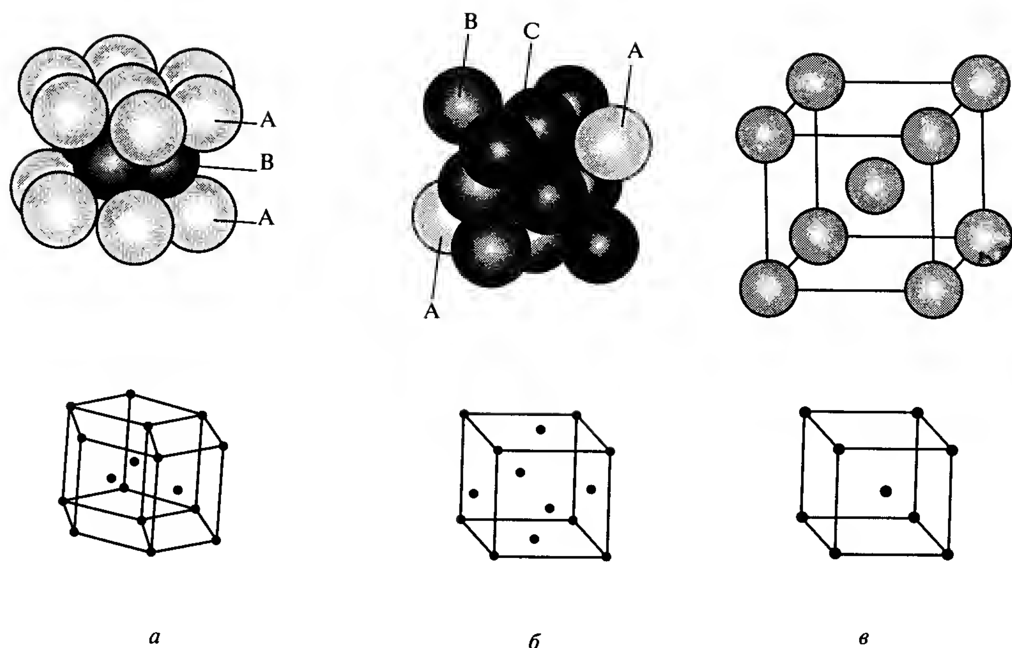


Рис. 4.24. Плотнейшие шаровые упаковки ГПУ (*а*), КПУ (*б*) и объемоцентрированная кубическая решетка (*в*)

(см. рис. 4.24, *а*). Такую структуру имеют кристаллы магния, бериллия, кадмия, стронция и многих других металлов.

Если шары третьего слоя находятся над пустотами первого (см. рис. 4.24, *б*), то все три слоя оказываются смещенными друг относительно друга, и лишь четвертый слой полностью повторяет первый. Слои чередуются как АВСАВС (рис. 4.24, *б*). Такая упаковка называется трехслойной, элементарная ячейка — *кубической гранецентрированной*, а способ упаковки — *кубической плотнейшей упаковкой* (КПУ). Эта структура характерна для меди, золота, алюминия, свинца и ряда других металлов.

Белов Николай Васильевич (1891—1982). Академик, профессор МГУ. Его работы относятся к методике и теории рентгеноструктурного анализа, кристаллографии, структурной минералогии и геохимии.

Одной из основных работ Н. В. Белова явилась разработка теории симметрии плотнейших упаковок атомов. Он рассмотрел с этих позиций строение ионных кристаллов и металлов, что позволило ему расшифровать свыше 500 сложных структур. Н. В. Белов — основоположник отечественной школы кристаллографов и кристаллохимиков.

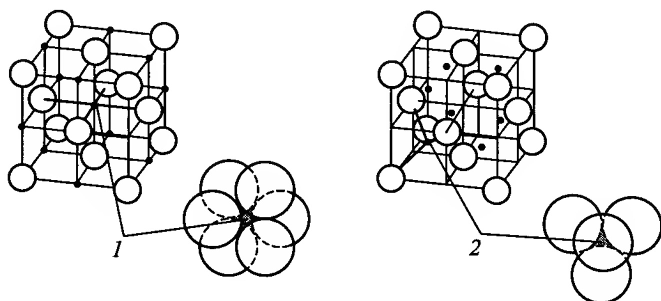


Рис. 4.25. Типы пустот в кубической плотнейшей упаковке:
1 — октаэдрическая; *2* — тетраэдрическая

ГПУ и КПУ — самые плотные упаковки — шары занимают три четверти (74,05 %) всего объема. Координационное число атомов в них равно 12. Помимо ГПУ и КПУ для многих металлов характерна *кубическая объемноцентрированная* структура. В такой упаковке шарами занято только 68 % объема (рис. 4.24, *в*), координационное число равно 8. Так построены железо, вольфрам, молибден и др.

В плотнейших упаковках между шарами существуют *пустоты* — октаэдрические (образованы шестью соприкасающимися шарами) и тетраэдрические (образованы четырьмя соприкасающимися шарами). На каждый атом, образующий плотнейшую упаковку, приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая (рис. 4.25).

Представления о плотнейших упаковках также полезно при описании структур, образованных частицами разных размеров, — большие частицы образуют плотнейшую упаковку, а более мелкие занимают пустоты в ней. Рассмотрим с этих позиций несколько наиболее часто встречающихся типов кристаллических решеток.

Одним из самых распространенных типов кристаллических решеток ионных бинарных соединений является структурный тип NaCl. На рис. 4.26, *а* представлена кубическая гранецентрированная элементарная ячейка. Если в вершинах находятся атомы хлора, то атомы натрия занимают все октаэдрические пустоты. Ближайшее окружение атомов Na составляют шесть атомов Cl. Точно

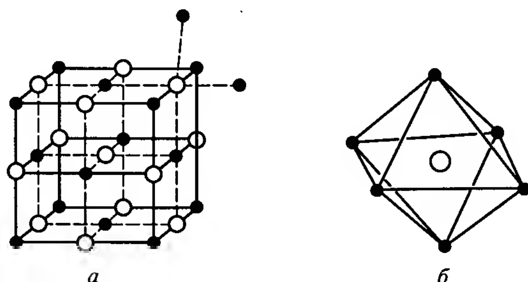


Рис. 4.26. Кристаллическая решетка типа NaCl:
а — элементарная ячейка; *б* — координационный полиэдр

так же каждый атом Cl окружен шестью атомами Na. Таким образом, координационные числа обоих атомов равны шести, а *координационными полиэдрами*, т. е. геометрическими фигурами, которые образуют противоионы ближайшего окружения, являются октаэдры.

В немолекулярных кристаллах отсутствуют молекулы как структурные единицы. Однако соотношение узлов (атомов) в кристаллической решетке согласуется с молекулярной формулой вещества. Кроме того, вводится понятие *числа формульных единиц* (Z), т. е. количества «молекулярных» фрагментов, входя-

Приближение пространственных полиэдров. Другим удобным способом описания кристаллических структур является приближение пространственных полиэдров. Например, структуру обеих модификаций сульфида цинка — вюрцита и сфалерита — можно представить в виде каркаса из тетраэдров ZnS_4, где Zn находится в центре. На рис. 4.27, *а*, *б* показана структура вюрцита и сфалерита. Такой подход помогает лучше ощутить, каково пространственное окружение различных атомов. Например, на рис. 4.27, *в* представлен фрагмент кристаллической решетки типичного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$, где указаны позиции катионов, на рис. 4.27, *в* еще и кислородные полиэдры, часть из которых квадратная, а другая — квадратно-пирамидальная.

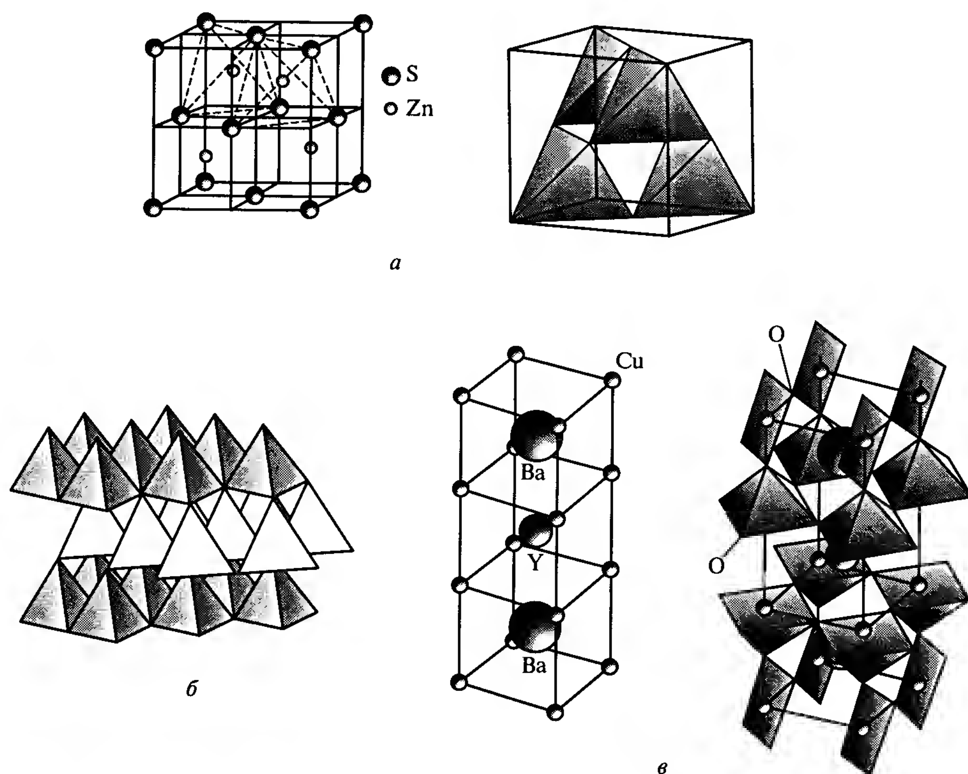


Рис. 4.27. Представление кристаллических структур в виде полиэдров:
а — вюрцит; *б* — сфалерит; *в* — $YBa_2Cu_3O_7$

Таблица 4.9

Основные типы кристаллических решеток

Структурный тип	Элементарная ячейка	Координационное число	Координационный полиэдр	Примеры соединений
Сфалерит (ZnS) Кубическая гранецентрированная ячейка		Zn 4	Тетраэдр	CuF, CdSe, BeS, GaP
		S 4	Тетраэдр	
Хлорид цезия (CsCl) Кубическая примитивная ячейка		Cs 8	Куб	CsBr, CsI, NH_4Cl, TlCl
		Cl 8	Куб	
Флюорит (CaF_2) Кубическая гранецентрированная		Ca 8	Куб	BaF_2, HgF_2, $BaCl_2$, UO_2, ZrO_2 Антифлюорит*: Na_2O, K_2S
		F 4	Тетраэдр	
Вюрцит (ZnS) Гексагональная ячейка		Zn 4	Тетраэдр	ZnSe, CdS, MnS, ZnO, BeO
		S 4	Тетраэдр	

Структурный тип	Элементарная ячейка	Координационное число	Координационный полиэдр	Примеры соединений
Рутил (TiO_2) Тетрагональная объемноцентрированная ячейка	Ti, O	Ti 6	Октаэдр	SnO_2, PbO_2, MgF_2, FeF_2
		O 3	Треугольник	
(ReO_3) Кубическая примитивная ячейка	Re, O	Re 6	Октаэдр	WO_3
		O 2		
Перовскит ($CaTiO_3$) Кубическая примитивная ячейка	Ti, Ca, O	Ti 6	Октаэдр	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CsCoCl_3$
		Ca12	Кубооктаэдр	
		O** 6	Октаэдр	
Шпинель*** ($MgAl_2O_4$) Кубическая ячейка	O, Al, Mg	Mg 4	Тетраэдр	$FeCr_2O_4$, $CuCr_2Te_4$, $NiFe_2O_4$, $LiZnSbO_4$, Mn_3O_4
		Al 6	Октаэдр	
		O* 4	Тетраэдр	

* Структура антифлюорита: места Ca заняты анионами, а места F — катионами.

** Ближайшее окружение атомов кислорода O в структуре перовскита и шпинели составляют атомы металлов, расположенные на неодинаковых расстояниях (для перовскита — два атома Ti и четыре атома Ca на более далеком расстоянии; в шпинели — три атома Al и один атом Mg).

*** Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома O и, соответственно, восемь атомов Mg и 16 атомов Al. Здесь приведен фрагмент элементарной ячейки с указанием мест, где расположены Mg и Al.

щих в элементарную ячейку. Например, для элементарной ячейки NaCl число формульных единиц равно четырем. Атомы натрия, находящиеся в вершинах куба, принадлежат данной ячейке на $^1/_8$ (в данной точке сходятся восемь элементарных ячеек). Атомы натрия, расположенные в центре граней, принадлежат данной ячейке наполовину. Итак, в одну ячейку входят: $^1/_8 \cdot 8$ (количество вершин) + $^1/_2 \cdot 6$ (количество граней) = 4 атома натрия. Аналогичный подсчет приводит к такому же количеству атомов хлора в ячейке. Соотношение узлов Na и Cl равно 1 : 1, а количество формульных единиц $Z = 4$.

Более сложная структура типа шпинели ($MgAl_2O_4$) тоже может быть представлена как кубическая плотнейшая упаковка из атомов O, в которой половина октаэдрических пустот занята ионами Al^{3+}, а четверть тетраэдрических пустот — ионами Mg^{2+} (*нормальная* шпинель). Если половина октаэдрических мест занята двухвалентными ионами, а в тетраэдрических пустотах находятся трехзарядные ионы, шпинель называют *обращенной* $[B^{3+}]_{тетр}[A^{2+}B^{3+}]_{окт}O_4$. Причина, по которой возможно образование обращенных шпинелей, обсуждается в подразд. 4.7. В табл. 4.9 представлены основные типы кристаллических решеток [4].

Дефекты в кристаллах. До сих пор мы рассматривали кристалл как идеальную структуру, предполагая, что все частицы занимают строго определенные, геометрически правильные позиции. На самом деле, за счет колебаний и перемещения частиц возникают нарушения — точечные *дефекты* в кристаллической решетке. Такие нарушения приводят к увеличению энтропии, которая тем больше, чем выше температура. С другой стороны, процесс дефектообразования требует затрат энергии ($\Delta H > 0$), поэтому существует определенная концентрация дефектов, которой соответствует минимум энергии Гиббса. Концентрация дефектов может изменяться в широких пределах в зависимости от природы кристаллов — от чрезвычайно малой ($\ll 1$ %) до относительно большой (> 1 %). В любом случае точечные дефекты можно считать полноправными элементами реальной кристаллической структуры.

В принципе, возможно образование следующих дефектов, вызванных изменением положения отдельных частиц (точечных дефектов):

- вакансии (V_X) — узлы кристаллической решетки, не занятые атомами (рис. 4.28, *а*);
- междоузельные атомы (X_i) — атомы, перешедшие в пустоты кристаллической решетки (рис. 4.28, *б*);
- антиструктурные дефекты — обмен местами атомов разного типа. Примером могут служить металлические бронзы (CuSn) и смешанные шпинели;
- кластеры дефектов — несколько дефектов, объединенных вместе.

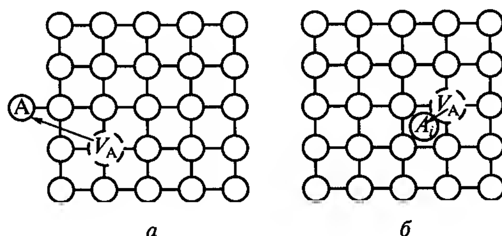


Рис. 4.28. Схема образования точечных дефектов по Шоттки (*а*), по Френкелю (*б*)

Вакансии и междоузельные атомы могут образовываться двумя основными способами.

Дефекты по Шоттки: атом покидает регулярную позицию и переходит на поверхность, а в решетке появляется вакансия. Такой тип образования дефектов характерен, например, для кристаллов NaCl (см. рис. 4.28, *а*).

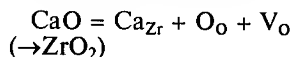
Дефекты по Френкелю: атом переходит из занимаемой позиции в междоузлие, при этом образуется также вакансия (рис. 4.28, *б*). Например, в кристаллах хлорида серебра существуют междоузельные атомы серебра (Ag_i) и вакансии (V_{Ag}).

Направленное формирование точечных дефектов в кристаллической решетке позволяет контролируемым образом изменять электрические, магнитные, оптические, механические свойства материалов и регулировать интенсивность процессов, протекающих с их участием [13].

Нестехиометрические соединения. Вследствие того, что в твердых бинарных и более сложных соединениях всегда существуют дефекты, при избытке одного из компонентов возможна область составов, в пределах которой кристаллическая решетка устойчива, т.е. система однофазна. Такой интервал составов называют *областью гомогенности* (см. разд. 1.3). Величина области гомогенности варьируется в очень широких пределах от тысячных долей процента в хлориде натрия до десяти процентов в оксиде железа(II). Состав кристаллов зависит от способа их получения. Так, оксид железа(II) $Fe_{1-x}O$ имеет структуру типа NaCl, но из-за наличия катионных вакансий его область гомогенности при 900 °C и давлении кислорода 1 атм составляет 6 ат. % (x = 0,05 – 0,11). Такие вещества называют *нестехиометрическими* [14].

Пример 4.5. Какие физические измерения позволяют сделать вывод о том, что в оксиде железа(II) (вюстите) избыток кислорода связан с вакансиями железа, а не атомами кислорода в междоузлиях?

Легированный оксид циркония — ионный проводник. Оксид циркония ZrO_2 имеет несколько полиморфных модификаций. При высокой температуре стабильна фаза со структурой флюорита. Оказалось, что эта модификация стабилизируется и при более низких температурах легированием — введением некоторого количества оксида кальция. При этом ионы кальция встраиваются в позиции циркония (Ca_{Zr}) в подрешетке металла. В кислородной подрешетке образуются вакансии кислорода (V_O), так как на один атом кальция приходится вдвое меньше кислорода, чем на один атом циркония (рис. 4.29). Этот процесс можно выразить уравнением квазихимической реакции:



$$CaO = Ca_{Zr} + O_O + V_O \quad (\rightarrow ZrO_2)$$

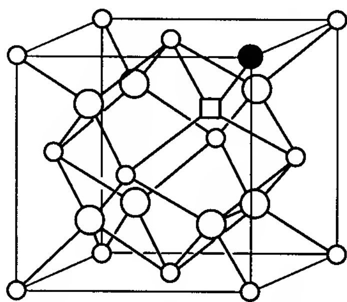


Рис. 4.29. Структура ZrO_2, легированного CaO.

Условн. обознач. рисунка: ○ – Zr; ◯ – O; ● – Ca; □ – V_O

Полученное вещество имеет высокую проводимость ионов кислорода, так как последние легко перемещаются (диффундируют) по вакансиям. Такие материалы обладают *ионной проводимостью по кислороду*, т.е. являются *твердыми электролитами*. На основе материалов, подобных ZrO_2(CaO), конструируют кислородные концентрационные ячейки, ЭДС которых определяется разностью парциальных давлений кислорода. Иногда такие ячейки используют как кислородные датчики или топливные элементы.

Метод рентгеновской дифракции. Одними из наиболее распространенных методов исследования кристаллических веществ являются дифракционные методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Все эти методы основаны на том, что длина волны соответствующего излучения близка к межатомным расстояниям в кристалле, что позволяет наблюдать дифракционные явления при рассеивании этих типов излучения веществом. Максимумы на дифракционной картине будут появляться при условии:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

где λ — длина волны излучения; θ — угол падения лучей на соответствующую плоскость, d — межплоскостное расстояние (расстояние между двумя плоскостями, образованными атомами в кристалле). Это соотношение называют *уравнением Брэгга—Вульфа*.

При рентгенографических исследованиях используют мелкокристаллический порошок или монокристалл. Дифрактограмма порошка представляет собой набор линий разной интенсивности, соответствующих дифракционным максимумам (рис 4.30, *а*). Каждый пик отвечает определенному межплоскостному расстоянию, а интенсивность — количеству и типу атомов, находящихся в этом слое. Кристаллическое вещество имеет индивидуальную, лишь ему присущую, дифрактограмму. Рентгенограммы химических соединений собраны в картотеке JC PDS, которая содержит сведения о десятках тысяч неорганических соединений. Рентгенограмма монокристалла имеет вид симметрично расположенных точек разной интенсивности (рис. 4.30, *б*). Рентгенографические исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ) позволяют: а) установить фазовый состав образца, б) определить тип и параметры элементарной ячейки, в) рассчитать координаты атомов в кристаллической структуре.

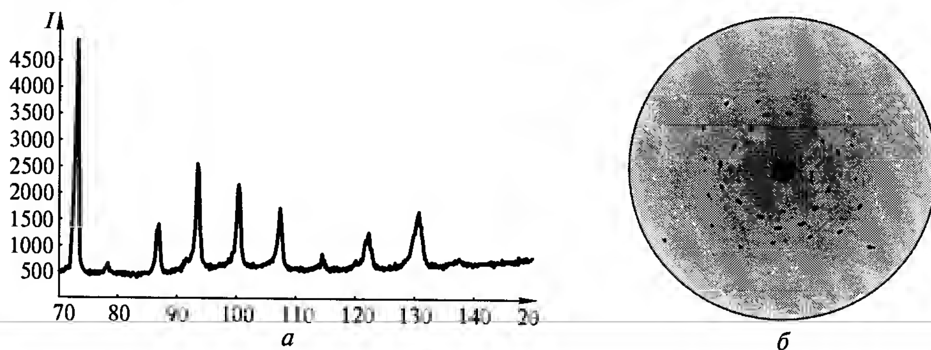


Рис. 4.30. Виды рентгенограмм:

а — дифрактограмма порошка; *б* — рентгенограмма качания монокристалла

Решение. Одним из таких измерений может служить определение плотности. Если бы в вюстите избыточный кислород находился в междоузлиях, плотность кристалла была бы выше плотности стехиометрического соединения. В случае образования катионных вакансий плотность вещества должна быть меньше, чем у стехиометрического кристалла. В действительности, для соединения $Fe_{0,895}O$ экспериментально измеренная плотность равна 5,55 г · см$^{-1}$, а плотности, рассчитанные соответственно для случая образования вакансий железа и кислорода в междоузлиях, равны 5,56 и 6,19 г · см$^{-1}$. Следовательно, в вюстите образуются дефекты типа катионных вакансий, т. е. он является фазой вычитания, а не фазой внедрения.

4.6. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В предыдущем разделе мы рассмотрели связь между частицами в твердых кристаллических веществах. Теперь обсудим, какие силы удерживают вместе молекулы в жидкостях и кристаллах, влияют на свойства реальных газов. Этот тип связи основан на взаимодействии диполей, который называют *ван-дер-ваальсовым взаимодействием.* Его составляют три типа слабых взаимодействий:

• Диполь-дипольное притяжение «постоянный диполь — постоянный диполь» (рис. 4.31, *а*). Оно осуществляется между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент, например, HCl (μ = 1,05 *D*)[1], SO_2 (μ = 1,63 *D*) в жидком и твердом состоянии. Энергия такого взаимодействия: $E_1 \sim r^{-3}$, где r — расстояние между диполями.

• Индукционное притяжение «постоянный диполь — наведенный (индуцированный) диполь» (рис. 4.31, *б*). Такое взаимодействие возникает между полярной молекулой и неполярной молекулой, при условии, что последняя способна поляризоваться под воздействием постоянного диполя, например, в растворе иода в спирте. Энергия такого взаимодействия: $E_2 \sim r^{-6}$.

• Дисперсионное притяжение (лондоновские силы) «мгновенный диполь — наведенный диполь» (рис. 4.31, *в*). В неполярных молекулах в результате случайных флуктуаций электронной плотности могут возникать мгновенные диполи. Дисперсионное притяжение возникает даже в молекулярных кристаллах, образованных неполярными молекулами, например, в кристаллах иода или аргона. Энергия такого взаимодействия: $E_3 \sim r^{-6}$.

В табл. 4.10 приведен относительный вклад каждого из приведенных взаимодействий в энергию связи различных молекул.

Ван-дер-ваальсовы силы очень слабые. Так, если энергия связи Cl—Cl составляет 243 кДж/моль, то энергия связи между молекулами в кристалле хлора на порядок ниже и составляет 25 кДж/моль.

Сила межмолекулярного взаимодействия возрастает с увеличением размеров атомов и молекул. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем выше температура плавления молекулярных кристаллов. Следовательно, она возрастает при увеличении размеров молекул, например, в ряду галогенов:

$$t_{пл}(Cl_2) = -101\,°C,\ t_{пл}(Br_2) = -7{,}2\,°C,\ t_{пл}(I_2) = 113{,}5\,°C.$$

Таблица 4.10

Вклад разных типов ван-дер-ваальсовых взаимодействий в энергию решетки

Молекула	Дипольный момент, *D*	$T_{кип}$, K	Энергия связи, кДж/моль	Тип взаимодействия (доля, %)		
				E_1	E_2	E_3
Ar	0	76	8,48	0	0	100
CO	0,11	81	8,73	0,005	0,084	99,9
HCl	1,05	188	21,11	14,1	4,2	81,4
H_2O	1,86	373	47,23	77	4	19

[1] Дипольный момент измеряется в дебаях; 1*D* = $3{,}338 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

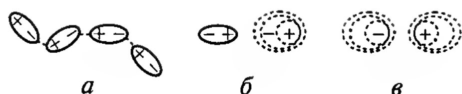


Рис. 4.31. Типы межмолекулярных взаимодействий:

а — диполь-дипольное; *б* — индукционное; *в* — дисперсионное

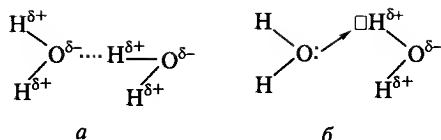


Рис. 4.32. Схема образования водородной связи

Водородная связь. Особым типом межмолекулярного взаимодействия является водородная связь — связь между атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом другой молекулы. Наиболее сильные водородные связи возникают при взаимодействии с самыми электроотрицательными атомами, имеющими небольшой радиус, — N, O, F (с S и Cl водородные связи значительно слабее). Такую связь может образовывать только атом водорода, связанный с электроотрицательными атомами, смещающими на себя электронную плотность и создающими тем самым на водороде эффективный положительный заряд (δ+). Например, в молекуле спирта водородную связь с другими молекулами может осуществлять только атом водорода, связанный с кислородом: $CH_3—CH_2—O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ (стрелка указывает направление смещения пары электронов).

Природа водородной связи двояка: с одной стороны — это диполь-дипольное взаимодействие (рис. 4.32, *а*), а с другой — донорно-акцепторное взаимодействие между парой электронов электроотрицательного атома и практически свободной орбиталью водорода (рис. 4.32, *б*).

Наиболее сильные водородные связи возникают в воде. Многие удивительные свойства воды как раз и обусловлены наличием таких связей. Например, плотность льда меньше плотности жидкой воды, поскольку молекулы воды во льду связаны с четырьмя другими молекулами водородными связями, образуя объемную решетку (рис. 4.33). При плавлении часть водородных связей рвется,

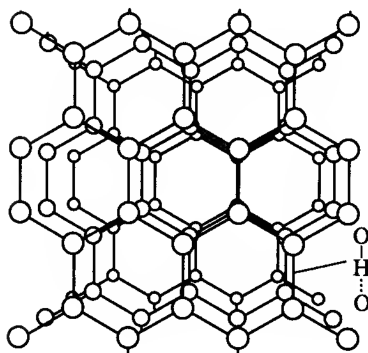


Рис. 4.33. Схема структуры льда

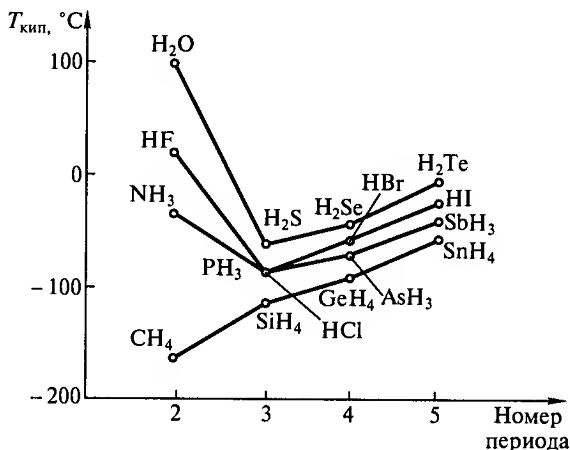


Рис. 4.34. Зависимость температуры кипения водородных соединений от состава

Гидрофобные взаимодействия. Взаимодействие между частицами (молекулами или их неполярными группами), не способными к образованию водородных связей (так называемыми гидрофобными частицами), в водной среде называют *гидрофобным*. Причина подобных слабых взаимодействий заключается в том, что, попав в воду, такие молекулы не в состоянии разорвать водородные связи и образовать истинный раствор. При их взаимодействии друг с другом возникают агрегаты. Например, из-за гидрофобных взаимодействий масло на поверхности воды собирается в круглые капли.

Водородная связь и гидрофобные взаимодействия играют значительную роль в химических процессах, протекающих в биологических объектах. Так, устойчивость пространственного расположения белковых молекул определяется определенной последовательностью расположения водонерастворимых аминокислотных остатков. Гидрофобные взаимодействия участвуют в процессах образования и стабилизации водных суспензий латексов, жировых эмульсий и др.

молекулы сближаются, и плотность воды увеличивается. Однако при температуре, близкой к температуре плавления (0 °С), не все водородные связи, образующие лед, рвутся, остаются большие агрегаты, которые разрушаются лишь при нагревании. Наибольшую плотность вода имеет при 4 °С.

Наличие водородной связи оказывает значительное влияние на многие физико-химические свойства веществ, в том числе:

• повышает их температуру плавления и кипения. Так, в ряду водородных соединений неметаллов (рис. 4.34) — H_2O, NH_3, HF — температура кипения аномально высока по сравнению с их аналогами из-за усиления связи между молекулами в жидкости;

• увеличивает их растворимость в воде за счет образования водородной связи между молекулами воды и растворенных веществ, например, таких как NH_3, спирты, амины;

• обеспечивает существование димеров в газовой фазе, например, в газообразном состоянии молекулы уксусной кислоты объединяются в пáры (димери-

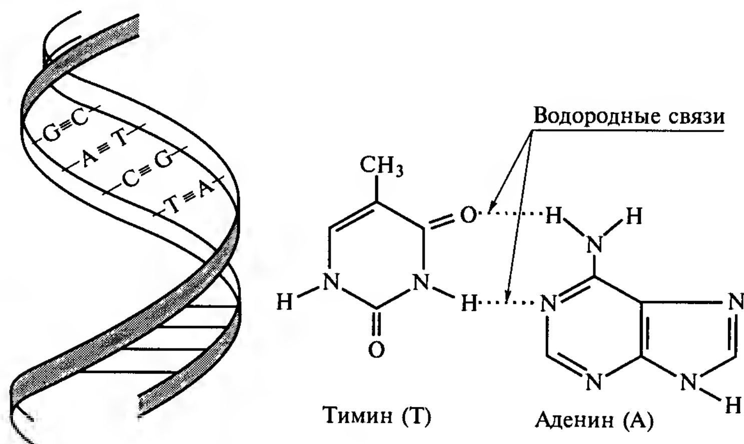


Рис. 4.35. Связи между парами оснований в молекуле ДНК

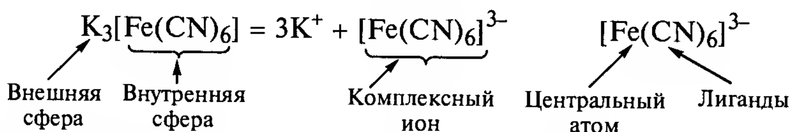
зация): $CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\cdots HO \searrow \\ \searrow OH\cdots O \nearrow\end{smallmatrix}C-CH_3$. Водородная связь способствует полимеризации молекул. Например, основной молекулярной формой газообразного фтороводорода в определенном температурном интервале является $(HF)_6$;

• способствует ориентации полимерных молекул, например ДНК, в результате образования внутримолекулярных водородных связей между парами оснований (рис. 4.35).

4.7. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.7.1. Основные понятия

Представления о комплексных (координационных) соединениях возникли в конце XIX в., когда было замечено, что состав некоторых соединений не подчиняется общим правилам валентности. Так, в ионе SiF_6^{2-} валентность кремния равна шести, в то время как в обычных соединениях он четырехвалентен. Понятие комплексных соединений впервые было введено в науку А. Вернером в 1898 г. Согласно Вернеру в этих соединениях различают *внутреннюю* и *внешнюю* координационные сферы. Частица, образующая внутреннюю сферу, мало диссоциирует в растворе, и составляющие ее атомы связаны между собой ковалентными связями. Такую частицу часто называют *комплексной.* По характеру электрического заряда различают катионные — $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, анионные — $[Al(OH)_6]^{3-}$ и нейтральные — $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $Ni(CO)_4$ комплексы. Комплексный ион как структурная единица входит в состав кристаллической решетки. Частицы, образующие внешнюю сферу, напротив, в растворе полностью диссоциируют. Например, для гексацианоферрата(III) калия:



Комплексный ион состоит из *центрального атома* комплексообразователя, окруженного *лигандами,* — нейтральными или заряженными частицами, способными к самостоятельному существованию в растворе. В рассмотренном примере центральным атомом является ион Fe^{3+}, а лигандами — ионы CN^-.

В качестве центрального атома может выступать практически любой элемент Периодической системы, играющий роль акцептора (кислоты Льюиса). Неметаллические элементы обычно образуют анионные комплексы: $[SiF_6]^{2-}$, $[PF_6]^-$, $[BH_4]^-$, $[SbCl_6]^-$. Элементы-металлы могут образовывать как анионные, так и катионные комплексы: *s*-элементы — в основном катионные, не очень устойчивые $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$, $[Na(18\text{-краун-}6)]^+$, а металлы *p*-блока — и те и другие $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[AlF_6]^{3-}$. Особенно разнообразны комплексные соединения *d*- и *f*-элементов.

Лигандами обычно являются нейтральные молекулы (H_2O, CO, NO, NH_3, трифенилфосфин Ph_3P) или ионы (Cl^-, F^-, $C_2O_4^{2-}$, OH^-, NO_2^-, CN^-), выступающие как основания Льюиса благодаря наличию донорных атомов. По количе-

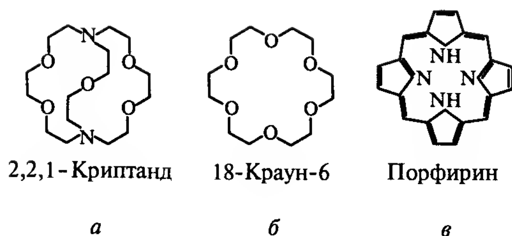


Рис. 4.36. Примеры циклических лигандов:
а — краун-эфиры; *б* — криптанды; *в* — порфириновые циклы

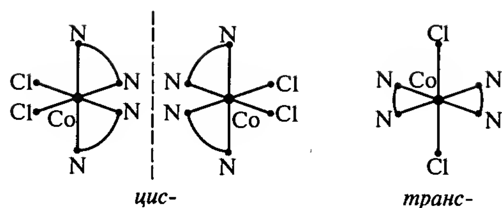
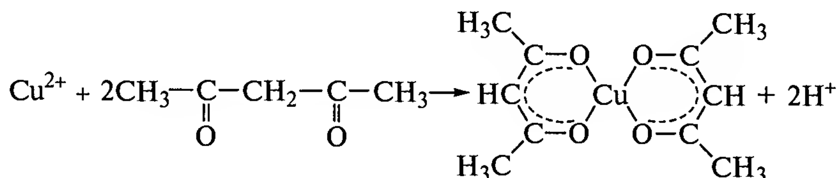


Рис. 4.37. Изомеры $[Co(en)_2Cl_2]^+$

ству связей, которые лиганды образуют с центральным атомом, их подразделяют на монодентатные, бидентатные, тридентатные, ..., полидентатные. Например, H_2O, NH_3, Cl^-, пиридин C_5H_5N обычно выступают в роли монодентатных лигандов[1]; $C_2O_4^{2-}$, этилендиамин $NH_2(CH_2)_2NH_2$ — бидентатных; этилендиаминтетраацетат $C_2H_4N_2(CH_2COO)_4^{4-}$ служит примером гексадентатного лиганда. Бидентатные лиганды при присоединении к центральному атому часто образуют циклы (рис. 4.36, *а*), называемые *хелатными*. Они обладают повышенной устойчивостью. Широко известны комплексы с β-дикетонами (простейший представитель — ацетилацетон), в них лиганд образует с металлом плоские шестичленные хелатные циклы:



В качестве лигандов могут выступать макроциклические простые эфиры (краун-эфиры), криптанды (рис. 4.36, *б*), порфирины (рис. 4.36, *в*), циклические метафосфат-ионы.

Изомерия. Одной из причин многообразия комплексных соединений является существование *изомеров* — веществ, имеющих один и тот же количественный состав, но отличающихся пространственным строением и соответственно свойствами. Различные типы изомерии, встречающиеся в комплексных соединениях, приведены в табл. 4.11.

Пример 4.6. Какие пространственные изомеры возможны у иона $[Co(en)_2Cl_2]^+$?

Решение. Рассматриваемый ион является октаэдрическим комплексом, так как координационное число Co 6 (en — этилендиамин — бидентатный лиганд). Поскольку этот ион содержит два одинаковых лиганда Cl^-, то может образовывать два геометрических изомера (*цис-* и *транс-*) (рис 4.37). *Цис*-$[Co(en)_2Cl_2]$, в свою очередь, имеет два оптических изомера. Следовательно, комплексный ион $[Co(en)_2Cl_2]^+$ может существовать в виде трех пространственных изомеров.

[1] Некоторые лиганды, например, Cl^-, CO могут служить мостиками, соединяющими два центральных атома и тогда они становятся бидентатными.

Таблица 4.11

Типы изомерии комплексных соединений

Тип изомерии	Условие возникновения	Примеры
Геометрическая	В октаэдрических и квадратных комплексах при наличии двух одинаковых лигандов: *цис*-, *транс*-изомеры	*цис-* *транс-*
	В октаэдрических комплексах при наличии трех одинаковых лигандов: *гран* (*фас*)-, *ос* (*мер*)-изомеры	*гран-* *ос-*
Оптическая	Октаэдрические и тетраэдрические комплексы с нецентросимметричным центральным атомом. Комплекс и его зеркальное отражение не совмещаются при повороте на 180°. По направлению вращения поляризованного света различают левовращающие и правовращающие комплексы. Такие оптические изомеры иногда называют *энантиомерами*	Тетраэдрические с четырьмя различными лигандами: Октаэдрические с тремя бидентатными лигандами:
Ионизационная	Обмен частицами между внешней и внутренней сферами (частный случай — гидратная изомерия)	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$, $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$
Координационная	Различное распределение лигандов между двумя центральными ионами	$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
Изомерия связи	Координация разными донорными атомами лиганда	$[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$ $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$

4.7.2. Строение комплексных соединений

Химическая связь в комплексных соединениях имеет ту же природу, что и в любых других веществах. Для объяснения строения и свойств комплексных соединений используют метод валентных связей (МВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей. Метод валентных связей к комплексным соединениям впервые применил Л. Полинг. Он исходил из следующего предположения:

связь в комплексном соединении ковалентна и осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания вакантных орбиталей центрального атома и заполненных орбиталей лиганда.

Геометрия комплексного иона определяется типом гибридизации свободных орбиталей центрального атома (табл. 4.12).

Рассмотрим с этих позиций строение двух комплексов кобальта(III): ионов гексааминкобальта(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и гексафторокобальтата(III) $[CoF_6]^{3-}$ (рис. 4.38).

Электронная конфигурация свободного иона Co^{3+}: $3d^64s^04p^04d^0$. Орбитали иона кобальта, участвующие в образовании связи с ионами F^-, гибридизуются с образованием sp^3d^2-гибридных орбиталей (*внешнеорбитальный комплекс*), что и определяет октаэдрическую конфигурацию комплексного иона $[CoF_6]^{3-}$. Следует еще раз подчеркнуть, что участие внешних *d*-орбиталей маловероятно и используется в этом методе лишь на качественном уровне.

В ионе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ реализуется иное распределение электронов по орбиталям — все электроны кобальта спарены. Комплекс также имеет октаэдрическое строение, но иной тип гибридизации — d^2sp^3 (*внутриорбитальный комплекс*). Выбрать одну из этих двух возможных конфигураций можно только, если известны магнитные свойства комплекса. Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен, все

Таблица 4.12

Геометрическое строение и тип гибридизации комплексных ионов

КЧ	Тип гибридизации	Пространственное строение	Пример
2	sp	Линейное	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	Тригональное	$[HgI_3]^-$
4	sp^3	Тетраэдр	$[FeBr_4]^{2-}$
4	dsp^2	Квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3, d^3sp	Тригональная бипирамида	$[CuCl_5]^{3-}$
5	d^2sp^2, d^4s	Квадратная пирамида	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	d^2sp^3	Октаэдр	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
7	d^3sp^3	Пентагональная бипирамида	$[V(CN)_7]^{4-}$
8	d^4sp^3	Квадратная антипризма	$[TaF_8]^{3-}$

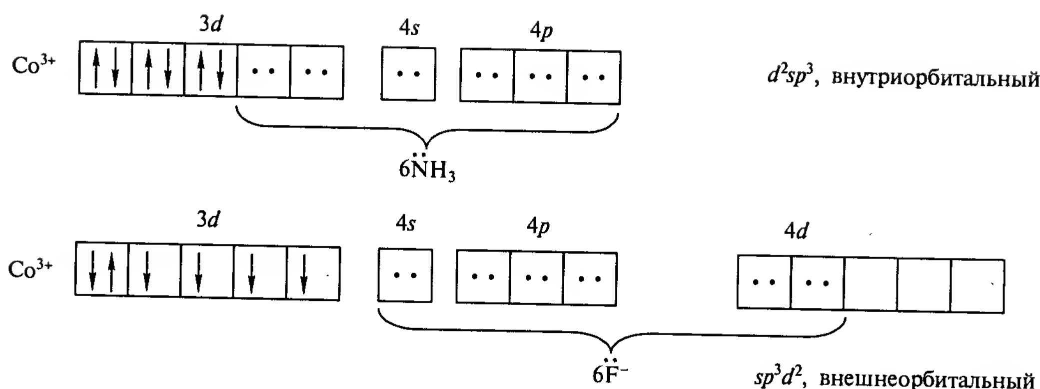


Рис. 4.38. Строение ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[CoF_6]^{3-}$ по методу валентных связей

электроны спарены, а ион $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен и магнитный момент соответствует четырем неспаренным электронам.

МВС хорошо описывает геометрическое строение комплексов и объясняет их магнитные свойства. Однако этот метод не позволяет оценить, какой из двух возможных вариантов заполнения орбиталей электронами предпочтительней, не дает возможности объяснить различную окраску комплексных соединений.

Теория кристаллического поля. Теория кристаллического поля является развитием простой электростатической теории образования комплексов. Она лучше всего применима к соединениям *d*-элементов и является наиболее простой моделью, позволяющей достаточно просто объяснить их свойства. Согласно этой теории

связь в комплексе осуществляется за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженным центральным атомом и отрицательно заряженными лигандами. Лиганд рассматривается только как источник заряда (кристаллического поля), тогда как для центрального атома учитывается пространственное расположение *d*-орбиталей.

Геометрическое строение комплексной частицы определяется в первом приближении максимальным взаимным отталкиванием отрицательно заряженных лигандов: шесть лигандов образуют октаэдр, четыре — тетраэдр.

Согласно ТКП *d*-орбитали центрального атома, попадая в поле лигандов, изменяют свою энергию, при этом происходит снятие вырождения. Для октаэдрического комплекса две e_g-орбитали $\left(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\right)$ становятся менее выгодными (имеют бо́льшую энергию), чем три t_{2g}-орбитали (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Это объясняется тем, что отрицательно заряженные лиганды располагаются прямо напротив d_{z^2}-, $d_{x^2-y^2}$-орбиталей и находящиеся на них электроны испытывают наибольшее отталкивание (рис. 4.39, *а*). В случае тетраэдрического комплекса получается обратная картина: d_{z^2}-, $d_{x^2-y^2}$-орбитали (e) становятся энергетически более выгодными, а d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-орбитали (t_2) — менее выгодными (рис. 4.39, *б*)[1].

[1] Обозначения e_g, e и t_{2g}, t_2 соответствуют разным типам симметрии орбиталей.

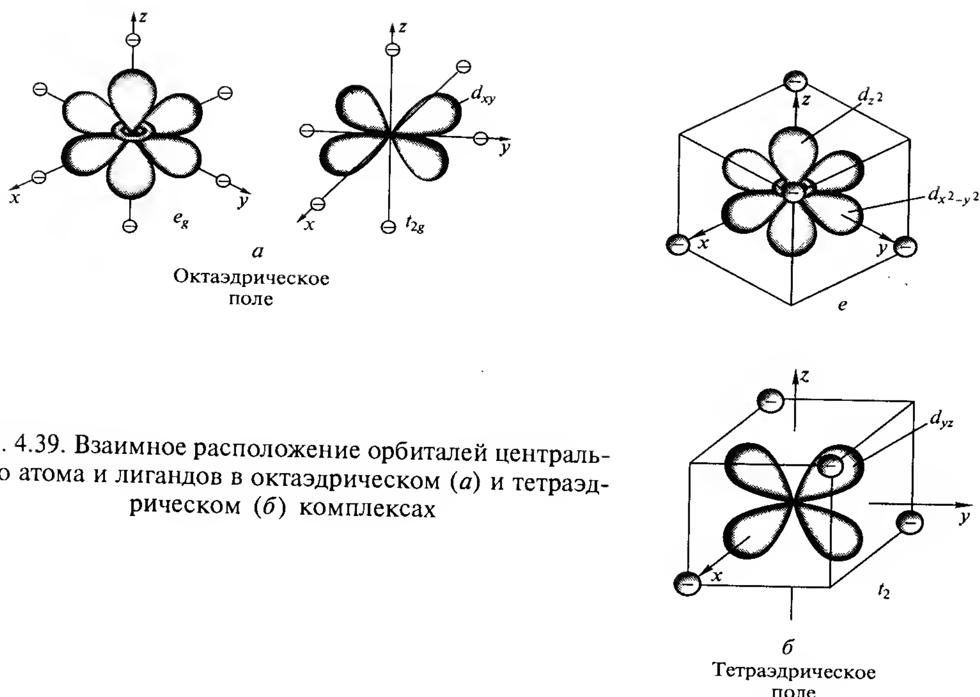


Рис. 4.39. Взаимное расположение орбиталей центрального атома и лигандов в октаэдрическом (*а*) и тетраэдрическом (*б*) комплексах

Схема распределения орбиталей по энергиям в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов представлена на рис. 4.40. Разница в энергиях e_g и t_{2g} орбиталей называется *энергией расщепления кристаллическим полем* (Δ). Она выражается в единицах Dq (мера силы кристаллического поля), причем $\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq = \Delta$. Для октаэдрического комплекса энергия t_{2g}-орбиталей на 2/5Δ (4Dq) ниже вырожденных *d*-орбиталей, а e_g — на 3/5Δ (6Dq) выше.

Величина энергии расщепления определяет свойства комплексных соединений, поэтому важно знать факторы, от которых она зависит.

• *Тип координации центрального атома.* На параметр Δ влияет как число лигандов, окружающих центральный атом, так и их взаимное расположение. Энергия расщепления октаэдрическим полем лигандов (Δ_o) при прочих равных условиях всегда выше, чем тетраэдрическим (Δ_t): $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$. Это объясняется разной величиной электростатического взаимодействия электронов центрального атома с лигандами (см. рис. 4.39).

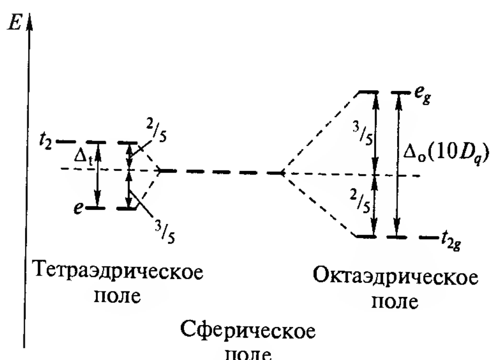


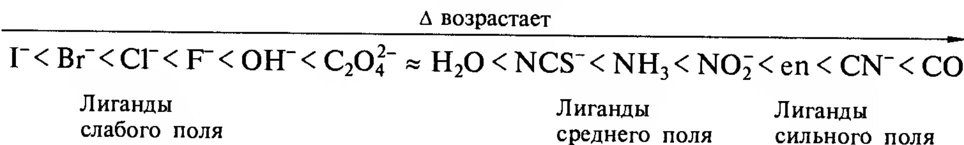
Рис. 4.40. Схема распределения орбиталей по энергиям в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов

• *Заряд центрального иона.* Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее его электростатическое взаимодействие с лигандами и тем больше энергия рас-

щепления. При увеличении заряда с +2 до +3 для большинства 3*d*-элементов энергия расщепления увеличивается приблизительно в 1,5 раза (табл. 4.13).

• *Электронное строение центрального иона.* Энергия расщепления в комплексах 4*d*-элементов приблизительно на 50 %, а в комплексах 5*d*-элементов на 75 % выше, чем в соответствующих комплексах металлов 3*d*-ряда. Это объясняется различной протяженностью орбиталей в пространстве.

• *Природа лиганда.* По степени увеличения параметра расщепления Δ лиганды располагаются в ряд, называемый *спектрохимическим*:



Теория кристаллического поля не может объяснить такое расположение лигандов, связанное с их электронной структурой, которую данная теория не принимает во внимание.

Рассмотрим теперь с этих позиций, как распределяются электроны по орбиталям в уже упомянутых комплексах кобальта(III). Энергия расщепления в ионе $[CoF_6]^{3-}$ невелика и составляет 155,0 кДж/моль, в то время как для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ она значительно больше: 273,2 кДж/моль, так как аммиак является лигандом более сильного поля, чем фторид-ион (рис. 4.41). При распределении шести электронов Co^{3+} по орбиталям надо учесть, что для заполнения

Таблица 4.13

Энергия расщепления (Δ) и энергия спаривания (*P*) для некоторых комплексов *d*-элементов

Центральный ион	Энергия спаривания (*P*), кДж/моль	Энергия расщепления (Δ), кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Cr^{2+} ($3d^4$)	280,4	—	165,8	205,6	—
Cr^{3+} ($3d^3$)	—	181,3	207,6	257,7	318,5
Mn^{2+} ($3d^5$)	304,2	90,2	101,4	—	308,9
Fe^{2+} ($3d^6$)	209,9	106,1	124,1	153,9	403,2
Fe^{3+} ($3d^5$)	357,9	140,8	163,4	202,8	417,6
Co^{2+} ($3d^7$)	304,2	95,4	110,9	132,4	—
Co^{3+} ($3d^6$)	250,5	155,0	217,0	273,2	405,6
Rh^{3+} ($4d^6$)	—	—	—	407,9	—
Ir^{3+} ($5d^6$)	—	—	—	478,5	—
Тетраэдрические комплексы					
		Cl^-	Br^-	I^-	NCS^-
Co^{2+} ($3d^7$)	304,2	39,5	34,7	32,3	56,2

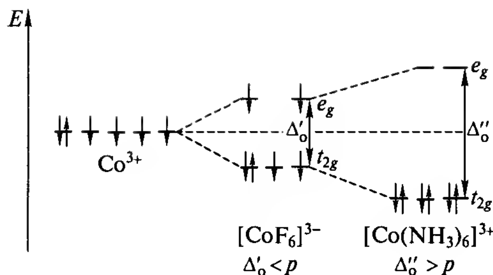
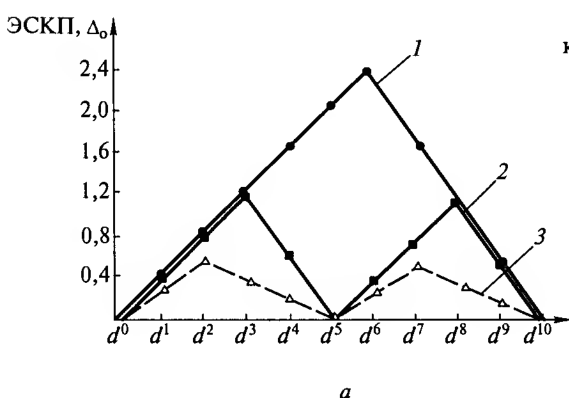


Рис. 4.41. Энергетическая диаграмма распределения электронов по орбиталям в ионе $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (*p* — энергия спаривания)

двумя электронами с противоположными спинами одной и той же орбитали необходимо затратить *энергию спаривания* (*P*), расходуемую на преодоление отталкивания электронов. Для иона Co^{3+} эта энергия равна 250,5 кДж/моль (см. табл. 4.13), поэтому во фторидном комплексе электронам выгоднее находиться на e_g-орбиталях, а в аммиачном — выгоднее спариться на t_{2g}-орбиталях. Таким образом, зная некоторые энергетические характеристики центрального иона, можно однозначно определить его электронное строение.

Основываясь на строении комплекса, можно сделать некоторые выводы о его свойствах.

Прочность связи. Эта величина коррелирует с *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП) — выигрышем энергии за счет заполнения низких по энергии *d*-уровней относительно нерасщепленных *d*-орбиталей. В случае комплекса $[CoF_6]^{3-}$ энергия стабилизации равна разности между выигрышем за счет электронов, расположенных на t_{2g}-орбиталях ($2/5\Delta \cdot 4$), и проигрышем за счет электронов на e_g-орбиталях ($3/5\Delta \cdot 2$): ЭСКП $= 2/5\Delta_o \cdot 4 - 3/5\Delta_o \cdot 2 = 2/5\Delta_o$ (или $4Dq$). Для низкоспинового комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ энергия стабилизации будет значительно выше, так как в нем все электроны находятся на выгодных орбиталях (t_{2g}), однако надо учесть, что при образовании этого комплекса энергия затрачивается еще и на спаривание электронов ($2P$, так как в нем на две электронные пары больше, чем в нерасщепленном состоянии): ЭСКП $= 2/5\Delta_o \cdot 6 - 2P = 12/5\Delta_o - 2P$ (или $24Dq - 2P$).



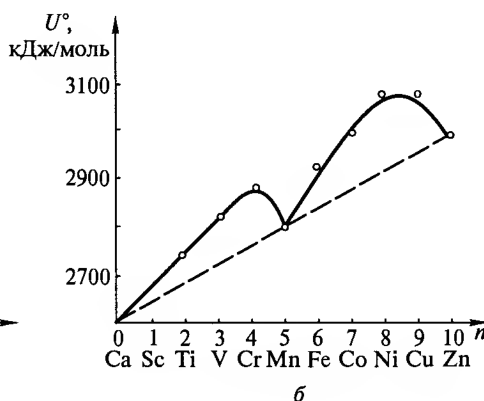


Рис. 4.42. Зависимости ЭСКП от электронной конфигурации центрального иона (*а*) и энергия кристаллической решетки фторидов 3*d*-элементов (*б*) (*n* — число 3*d*-электронов):

1 — сильное октаэдрическое поле (без учета энергии спаривания); *2* — слабое октаэдрическое поле; *3* — тетраэдрическое поле

Таблица 4.14

Магнитные свойства различных комплексов

Комплексный ион	Электронная конфигурация	n	$\mu_{эфф}$ (рассч.), мБ	$\mu_{эфф}$ (эксп.), мБ
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	$t_{2g}^3e_g^2$	5	5,92	5,96
$[Cr(en)_3]^{2+}$	$t_{2g}^3e_g^1$	4	4,90	4,75
$[Mn(CN)_6]^{2-}$	$t_{2g}^3e_g^0$	3	3,88	3,94
$[V(C_2O_4)_3]^{3-}$	$t_{2g}^2e_g^0$	2	3,83	2,80
$[TiF_6]^{3-}$	$t_{2g}^1e_g^0$	1	1,73	1,70
$[Mn(CN)_6]^{4-}$	$t_{2g}^5e_g^0$	1	1,73	2,13
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$t_{2g}^6e_g^0$	0	0	0

На рис. 4.42, *а* приведены графики зависимости ЭСКП от электронной конфигурации центрального иона для высокоспиновых и низкоспиновых комплексов, а на рис. 4.42, *б* — энергии кристаллических решеток фторидов 3*d*-металлов в степени окисления +2. Из графиков видно, что изменения прочности кристаллической решетки хорошо согласуются с величиной ЭСКП.

Магнитные свойства. Для комплексов 3*d*-элементов магнитный момент близок к вычисленному по формуле для «чисто спиновой составляющей»[1]:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{n(n+2)}, \qquad (4.4)$$

где n — число неспаренных электронов; $\mu_{эфф}$ выражается в магнетонах Бора (мБ). В табл. 4.14 представлены значения экспериментальных и рассчитанных значений магнитного момента для различных комплексов.

Магнитные моменты комплексов 4*d*- и 5*d*-элементов ниже рассчитанных по числу неспаренных электронов.

Окраска комплексов. Большинство комплексов переходных элементов — окрашенные соединения, т. е. они способны поглощать энергию в видимой области спектра (диапазон длин волн от 410 до 720 нм, что соответствует энергии от 290 до 145 кДж/моль). При облучении светом электроны переходят на более высокие по энергии *d*-орбитали. При этом поглощается свет той длины волны, которая соответствует энергии расщепления (см. также подразд. 3.1.3):

$$\Delta_o = E = hc/\lambda. \qquad (4.5)$$

Видимая окраска соединения соответствует *дополнительному* цвету, т. е. цвету, который мы видим, если из непрерывного спектра удалены какие-то длины волн. На рис. 4.43 приведен спектр аква-комплекса титана(III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Максимум поглощения находится при длине волны 490 нм, что отвечает энергии расщепления 243 кДж/моль и соответствует желто-зеленому цвету поглощаемого излучения и красно-фиолетовой окраске комплекса. Широкая полоса поглощения указывает на искажение правильного октаэдрического окружения

[1] Формула та же, что и (3.6), приведенная в подразд. 3.1.3.

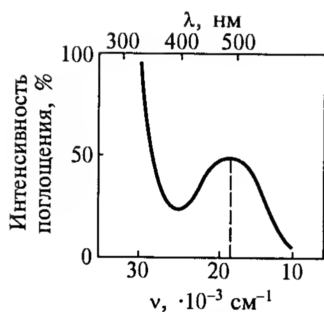


Рис. 4.43. Спектр поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

(см. ниже). Для комплексного иона $[TiF_6]^{3-}$ максимум поглощения наблюдается при 588 нм, что объясняется уменьшением силы поля лиганда и соответственно меньшей энергией расщепления.

Обычно октаэдрические комплексы окрашены менее интенсивно, чем тетраэдрические из-за низкой вероятности *d*—*d*-переходов[1]. Иногда в спектрах наблюдаются широкие полосы большой интенсивности. Примером служит фиолетовая окраска перманганат-иона, заметная даже в сильно разбавленных растворах. Такие полосы называют *полосами переноса заряда*, так как они связаны с переносом электронов от лиганда на свободную орбиталь центрального атома. Полосы переноса заряда обусловливают окраску не только комплексных соединений, но и других веществ, например, галогенидов, оксидов, сульфидов тяжелых металлов.

Спектр поглощения иона $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$. Для определения энергий расщепления термов в зависимости от силы поля лиганда строят энергетические диаграммы. На рис. 4.44, *а* представлена диаграмма Оргела, из которой видно, что, например, в спектре иона $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ возможно наблюдать три полосы: ν_1 $[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)]$, ν_2 $[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)]$, ν_3 $[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)]$. Экспериментальный спектр этого иона (рис. 4.44, *б*) и рассчитанные значения частот хорошо согласуются друг с другом.

В спектроскопии для характеристики энергий часто пользуются волновыми числами. Волновое число $\tilde{\nu} = c/\lambda$ ($E = hc\tilde{\nu}$) выражается в обратных сантиметрах (см⁻¹); 1кДж/моль = 83,593 см⁻¹.

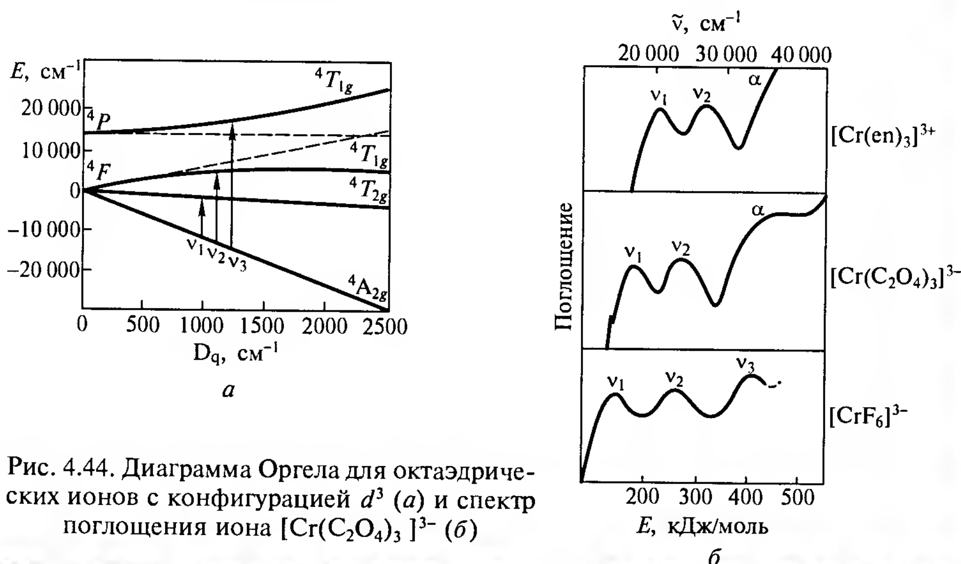


Рис. 4.44. Диаграмма Оргела для октаэдрических ионов с конфигурацией d^3 (*а*) и спектр поглощения иона $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (*б*)

[1] В спектроскопии такие переходы называют запрещенными.

В спектрах октаэдрических комплексов d-элементов с электронной конфигурацией d^2—d^8 наблюдается большее число полос, что обусловлено межэлектронными взаимодействиями и дополнительным расщеплением термов в поле лигандов.

Эффект Яна—Теллера. До сих пор мы рассматривали только октаэдрические и тетраэдрические комплексы. Однако существует немало соединений с искаженной октаэдрической структурой, квадратные комплексы и комплексы, имеющие другие координационные числа, например, 5, 7 и т.д. Значительное искажение правильной октаэдрической структуры наблюдается для комплексов с конфигурацией $t_{2g}^3e_g^1$ (Cr^{2+}, Mn^{3+}) и $t_{2g}^6e_g^3$ (Cu^{2+}, Ag^{2+}). Это выражается:

- в неодинаковой длине связи между центральным ионом и лигандами;
- в уширении или раздвоении линий в спектрах поглощения.

В этих случаях на вырожденных e_g-орбиталях находится нечетное число электронов, которые могут располагаться на d_{z^2}- или на $d_{x^2-y^2}$-орбитали. Согласно теореме Яна—Теллера,

если одному состоянию системы соответствует несколько эквивалентных орбитально вырожденных энергетических уровней, то геометрическое искажение системы должно снять орбитальное вырождение и понизить общую энергию системы.

На рис. 4.45, *а* показано, что при увеличении расстояния до лигандов, находящихся на оси z, энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} несколько повышаются, а d_{z^2}, d_{yz}, d_{xz} — понижаются. В этом случае общая энергия системы, например,

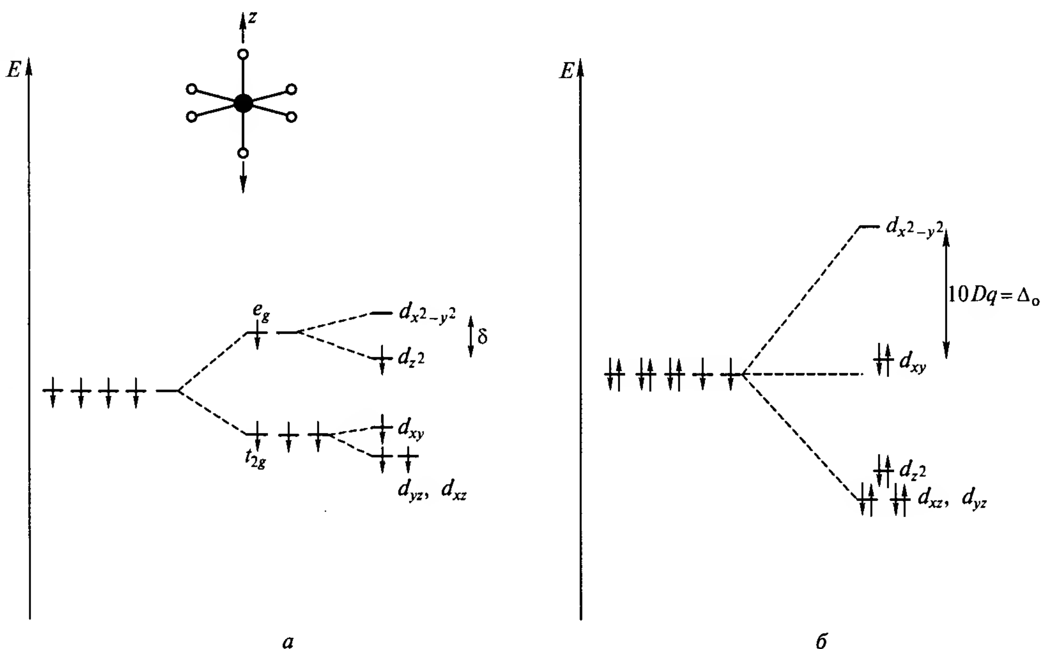


Рис. 4.45. Электронное строение комплексов (*а*) с искажением Яна—Теллера на примере $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ и плоскоквадратного (*б*) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

иона $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ с конфигурацией $t_{2g}^3e_g^1$ понижается на величину $^1/_2\delta$, которую называют *энергией стабилизации Яна—Теллера.*

Эффект Яна—Теллера проявляется и в комплексах с конфигурацией $t_{2g}^1e_g^0$ (Ti^{3+}), что отражается на характере спектра (уширение линии) (см. рис. 4.43). В случае Cu^{2+} искажение велико, и увеличение силы поля лиганда приводит к образованию квадратных комплексов $[Cu(CN)_4]^{2-}$. Таким образом, квадратный комплекс можно считать предельным случаем искажения октаэдрического комплекса, когда два лиганда, находившиеся по оси z, удалены на бесконечное расстояние (рис. 4.45, *б*). Квадратная координация становится наиболее выгодной для центральных ионов с электронной конфигурацией d^8 при больших значениях Δ, например, для Ni^{2+} в ионе $[Ni(CN)_4]^{2-}$, а также для большинства комплексов Pd^{2+}, Pt^{2+} и Au^{3+}. Распределение *d*-орбиталей по энергиям при различном окружении лигандами приведена в табл. 4.15 и на рис. 4.46. Как видно из таблицы, разница в уровнях $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} в квадратном комплексе равна $10Dq$, и в случае сильного поля выигрыш в энергии для ионов с конфигурацией d^8 максимален.

Теория кристаллического поля применима не только для описания отдельных частиц — молекул и ионов, но и для объяснения строения кристаллических веществ. Так, с позиции этой теории можно предсказать тип шпинели (обращенная или нормальная). В кристаллической решетке шпинели ионы металлов находятся в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении ионов кислорода (ион O^{2-} — лиганд слабого поля). Чтобы определить тип шпинели, надо рассчитать относительный выигрыш энергии при нахождении ионов M^{2+} и M^{3+} в тетраэдрических или в октаэдрических пустотах. Примером шпинели служит хромистый железняк $FeCr_2O_4$. Ион Fe^{2+} (d^6) в октаэдрическом поле лигандов имеет конфигурацию $t_{2g}^4e_g^2$ и ЭСКП = 0,4 Δ_o, а в тетраэдрическом поле —

Таблица 4.15

Энергия *d*-орбиталей при различном окружении относительно сферического поля (в единицах *Dq*)

КЧ	Строение	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	Линейное	10,28	−6,28	−6,28	1,14	1,14
3	Треугольное	−3,21	5,46	5,46	−3,86	−3,86
4	Тетраэдр	−2,67	−2,67	1,78	1,78	1,78
4	Квадрат	−4,28	12,28	2,28	−5,14	−5,14
5	Тригональная бипирамида	7,07	−0,82	−0,82	−2,72	−2,72
5	Квадратная пирамида	0,86	9,14	−0,86	−4,57	−4,57
6	Октаэдр	6,00	6,00	−4,00	−4,00	−4,00
6	Тригональная призма	0,96	−5,84	−5,84	5,36	5,36
7	Пентагональная бипирамида	4,93	2,82	2,82	−5,28	−5,28
8	Куб	−5,34	−5,34	3,56	3,56	3,56
8	Квадратная антипризма	−5,34	−0,89	−0,89	3,56	3,56

Рис. 4.46. Энергия d-орбиталей при различном окружении относительно сферического поля (в единицах Δ_o)

конфигурацию $e_g^3t_{2g}^3$ и ЭСКП = $3/5\Delta_t \approx 0{,}24\Delta_o$. Таким образом, для иона Fe^{2+} предпочтение к октаэдрическому окружению составляет $0{,}16\Delta_o$. Проведя точно такие же расчеты для Cr^{3+} (d^3), получим, что в октаэдрическом поле ($t_{2g}^3e_g^0$) ЭСКП = $1{,}2\Delta_o$, в тетраэдрическом поле ($e_g^2t_{2g}^1$) ЭСКП $\approx 0{,}32\Delta_o$, а предпочтение к октаэдрическому окружению составляет $0{,}88\Delta_o$. Следовательно, в октаэдрическом окружении выгоднее находиться иону Cr^{3+}, и значит, $FeCr_2O_4$ имеет структуру нормальной шпинели.

Пример 4.7. Пользуясь теорией кристаллического поля, объясните, почему оксид Mn_3O_4 (структурный тип шпинели) имеет тетрагональное искажение.

Решение. Оксид Mn_3O_4 или $Mn^{+2}Mn_2^{+3}O_4$ имеет структуру нормальной шпинели, так как для иона Mn^{2+} (d^5) в любом окружении ЭСКП = 0. Таким образом, ион Mn^{3+} (d^4) находится в октаэдрическом поле и имеет конфигурацию $t_{2g}^3e_g^1$. Согласно теореме Яна—Теллера в этом случае возможно снятие вырождения за счет искажения правильной структуры — две связи Mn—O становятся длиннее остальных четырех, правильная кубическая структура искажается.

Метод молекулярных орбиталей. Наиболее обобщенным методом описания строения химических соединений является метод молекулярных орбиталей. Здесь представлены только элементы этой теории.

Строение октаэдрического комплекса с σ-орбиталями (без π-связывания). Сначала рассмотрим, какие орбитали центрального атома могут взаимодейство-

вать с орбиталями лигандов. Если расположить центральный атом в начале координат, а лиганды — на осях, то σ-МО могут образовываться при взаимодействии соответствующих орбиталей лиганда с *s*-, тремя *p*- и двумя *d*- ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) орбиталями центрального атома, которые направлены к лигандам. На рис. 4.47 показана энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Шесть связывающих молекулярных орбиталей (σ_s, σ_p σ_d) локализованы вблизи лигандов, на них находится 12 электронов. Электроны центрального иона занимают несвязывающие d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} (t_{2g}) и разрыхляющие $\sigma_d^*(e_g)$-орбитали. Разница в энергиях этих орбиталей составляет Δ_o.

Все рассуждения об устойчивости, магнитных свойствах и окраске комплексов, вытекающие из ММО, в основном совпадают с выводами теории кристаллического поля.

Влияние природы лиганда на энергию расщепления. ММО позволяет объяснить различное влияние природы лиганда на величину расщепления, т.е. положение лигандов в спектрохимическом ряду. Рассмотрим фрагмент энергетической диаграммы МО, на которой изображены только t_{2g}- и e_g (σ_d*)-орбитали металла и три орбитали лиганда, имеющие π-симметрию (рис. 4.48). Несвязывающие t_{2g}-орбитали могут участвовать в π-взаимодействии с соответствующими орбиталями лиганда. Если π-орбитали лиганда расположены по энергии ниже t_{2g}-орбиталей (рис. 4.48, *а*) (это либо $\pi_{св}$-, либо заполненные *p*-орбита-

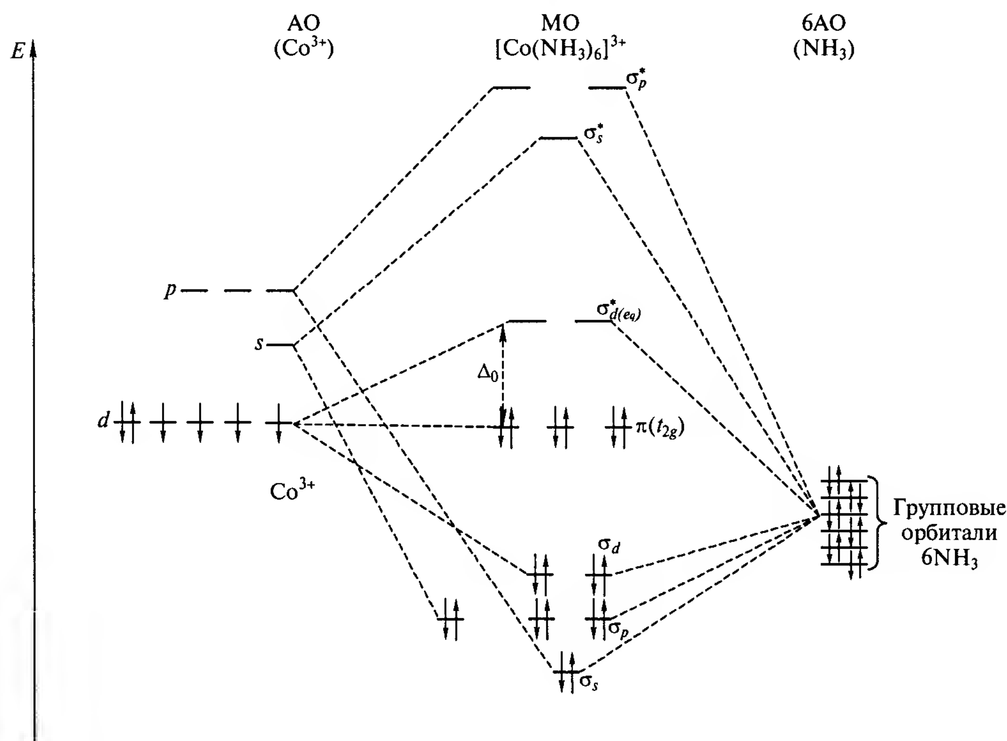


Рис. 4.47. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

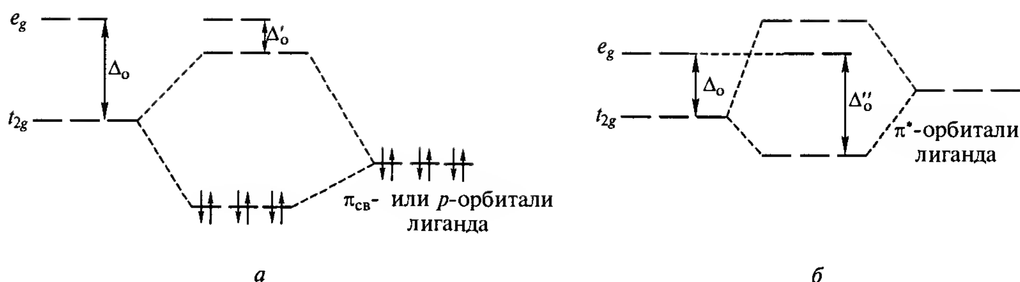


Рис. 4.48. Влияние молекулярных π-орбиталей на величину расщепления:
а — понижение Δ_o; *б* — увеличение Δ_o

ли), то величина расщепления t_{2g}—e_g уменьшается. К таким лигандам относятся, например, галогенид-ионы. Если же π-орбитали лиганда находятся выше, чем t_{2g}-орбитали, и являются незаполненными π^*-орбиталями, то энергия расщепления увеличивается (рис. 4.48, *б*). Такое взаимодействие иногда называют *π-дативным*. При этом электронная плотность центрального атома переходит частично к лиганду. π-Дативное взаимодействие проявляется в комплексах с CO, NO, CN^-, фосфинами.

4.7.3. Термодинамическая и кинетическая устойчивость координационных соединений

Понятие устойчивости комплексов включает в себя два абсолютно не связанных друг с другом явления.

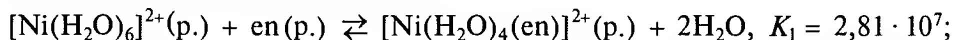
Во-первых, под устойчивостью можно понимать термодинамическую устойчивость, и здесь речь пойдет об энергии связи металл—лиганд, константах устойчивости комплексов и окислительно-восстановительных потенциалах.

Во-вторых, можно рассматривать кинетическую устойчивость комплексов, т. е. скорость обмена лигандами и механизмы химических реакций. Во втором случае правильней говорить о *лабильности* и *инертности* комплексов. Комплексы с одинаковой термодинамической устойчивостью могут сильно различаться по кинетическим характеристикам. Например, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ имеют очень близкую энергию связи (485 и 510 кДж/моль соответственно), но первый комплекс лабилен и быстро обменивается лигандами, а второй — инертен, т. е. обмен лигандами затруднен.

Термодинамическая устойчивость. Количественной характеристикой термодинамической устойчивости комплексных соединений является *константа устойчивости.*

Константой устойчивости называют константу образования комплекса в водном растворе.

Различают общую ($K_{уст}$) и ступенчатые (K_i) константы устойчивости, например, для комплекса $[Ni(en)_3]^{2+}$:

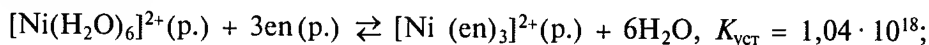


$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(р.) + en(р.) \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(р.) + 2H_2O,\ K_1 = 2{,}81 \cdot 10^7;$$

$$[Ni(H_2O)_4(р.)(en)]^{2+}(р.) + en(р.) \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(р.) + 2H_2O,\ K_2 = 1{,}70 \cdot 10^6;$$

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(р.) + en(р.) \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+}(р.) + 2H_2O,\ K_3 = 2{,}19 \cdot 10^4.$$

Общая константа устойчивости[1] равна произведению ступенчатых констант, в данном случае:



$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(р.) + 3en(р.) \rightleftarrows [Ni\ (en)_3]^{2+}(р.) + 6H_2O,\ K_{уст} = 1{,}04 \cdot 10^{18};$$

$$K_{уст} = \frac{a_{[Ni(en)_3]^{2+}}\, a^6_{H_2O}}{a_{[Ni(H_2O)_6]^{2+}}\, a^3_{en}} = K_1K_2K_3.$$

Напомним, что активность воды равна единице, а активности ионов в разбавленных растворах можно считать равными их мольным концентрациям.

Из констант устойчивости комплексных соединений рассчитывают их термодинамические характеристики (см. подразд. 1.2.5), используя соотношение:

$$-RT\ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Константы устойчивости некоторых комплексов представлены в табл. 4.16. Для *d*-элементов константы устойчивости хорошо коррелируют с величинами ЭСКП. Как видно из табл. 4.16, устойчивость, например, цианидных комплексов железа и кобальта, образованных трехзарядными ионами, выше, чем двухзарядными ионами. Это объясняется увеличением величины энергии расщепления при возрастании заряда и, следовательно, ростом ЭСКП. Отметим, что даже уменьшение на единицу числа электронов на t_{2g}-орбитали не может компенсировать увеличения энергии стабилизации: ЭСКП ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) = $6 \cdot 2/5\Delta_{o1} - 2P$, а ЭСКП ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) = $5 \cdot 2/5\Delta_{o2} - 2P$. Изменение силы поля лиганда также приводит к увеличению Δ_o при замене NH_3 на CN^-, и соответственно увеличиваются значения ЭСКП и константы устойчивости комплексного иона (сравните $K_{уст}$ для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$).

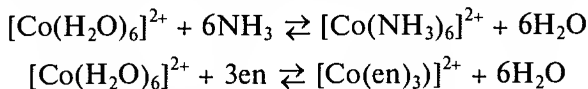
Таблица 4.16

Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	lg $K_{уст}$	Комплекс	lg $K_{уст}$	Комплекс	lg $K_{уст}$	Комплекс	lg $K_{уст}$
$[CuCl_2]^-$	5,54	$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,20	$[Co(CN)_6]^{3-}$	64,00	$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$	19,40
$[AgCl_2]^-$	5,25	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	4,39	$[Co(CN)_6]^{4-}$	19,09	$[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	9,70
$[AgBr_2]^-$	7,34	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	35,21	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	31,00	$[Fe(ЭДТА)]^-$	25,00
$[AgI_2]^-$	11,74	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,31	$[Ag(CN)_2]^-$	19,85	$[Ca(ЭДТА)]^{2-}$	10,59
$[AuCl_2]^-$	11,79	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	12,90	$[Cu(CN)_2]^-$	24,00	$[Ca(PO_3)_4]^{2-}$	5,47
$[ZnCl_4]^{2-}$	-1,52	$[Co(en)_3]^{2+}$	13,82	$[Au(CN)_2]^-$	38,30	$[Ca(NH_3)]^{2+}$	-0,20
$[CdCl_4]^{2-}$	2,90	$[Co(en)_3]^{3+}$	48,69	$[Au(CN)_4]^-$	56,00	$[Mg(NH_3)]^{2+}$	0,23
$[HgCl_4]^{2-}$	15,22	$[Ni(en)_3]^{2+}$	19,10	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	38,97		
$[HgBr_4]^{2-}$	20,01	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	43,90	$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	10,30		
$[HgI_4]^{2-}$	29,38	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	36,90	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	20,00		

[1] Часто общую константу устойчивости обозначают β.

Образование хелатных циклов увеличивает устойчивость комплексов (*хелатный эффект*). В данном случае имеет смысл сравнивать комплексы, лиганды которых имеют одинаковые донорные атомы, например, аммиак NH_3 и этилендиамин en. Так, комплекс $[Co(en)_3]^{2+}$ более устойчив, чем $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Такое изменение устойчивости можно объяснить большим увеличением энтропии при образовании хелатного цикла за счет увеличения числа частиц. Так, при образовании комплекса с этилендиамином расходуется три частицы, а высвобождается шесть молекул внутрисферной воды, а в случае аммиака — количество связываемых и высвобождаемых частиц одинаково:



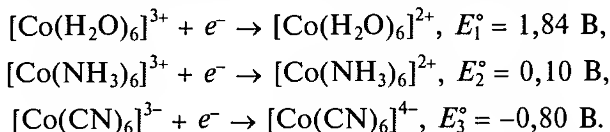
$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 3en \rightleftarrows [Co(en)_3)]^{2+} + 6H_2O$$

Для галогенидных комплексов элементов с электронной конфигурацией центрального иона $(n-1)d^{10}$ (группы меди и цинка) и для тяжелых *p*-элементов устойчивость комплексов хорошо объясняется с позиции теории мягких и жестких кислот и оснований (см. подразд. 1.5.4). Для галогенидных комплексов Hg^{2+}, Ag^{+} и Sn^{4+} устойчивость возрастает от хлора к иоду, а для однотипных комплексов элементов одной группы — от легкого атома к более тяжелому (от Cu к Au, от Zn к Hg).

Среди комплексов щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов с преимущественно ионным характером взаимодействия наиболее устойчивыми являются комплексы с циклическими лигандами (краун-эфирами, метафосфат-ионами), полидентатными лигандами, образующими хелатные циклы (ЭДТА, дикетонами), а также ацидокомплексы, лигандами в которых являются анионы кислот.

Термодинамическая устойчивость комплексов в реакциях окисления—восстановления также напрямую связана с величинами $K_{уст}$. При изменении концентрации свободных (не связанных в комплекс) ионов согласно уравнению Нернста изменяются электродные потенциалы (см. подразд. 1.4.3, уравнение (1.48)). Например, величина константы устойчивости комплекса влияет на потенциал окислительно-восстановительной пары Co^{3+}/Co^{2+}:

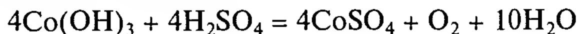


$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+},\ E_1^\circ = 1{,}84\ В,$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+},\ E_2^\circ = 0{,}10\ В,$$

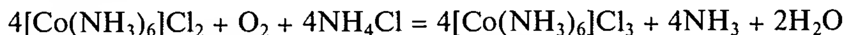
$$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Co(CN)_6]^{4-},\ E_3^\circ = -0{,}80\ В.$$

Ион $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ неустойчив в водном растворе и окисляет воду с выделением кислорода ($E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23$ В):



$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

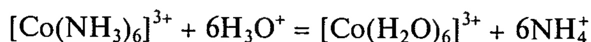
Изменение потенциалов приводит к тому, что ионы гексаамминкобальта(II) или гексацианокобальтата(II), наоборот, легко окисляются кислородом воздуха до соединений Co(III):



$$4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 4NH_4Cl = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Кинетическая устойчивость. Скорость обмена лигандами (кинетическая характеристика) никак не связана с термодинамической устойчивостью. Напри-

мер, комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ может сохраняться в кислом растворе в течение нескольких дней,



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ = [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

хотя константа равновесия этой реакции равна 10^{25}.

Существует, по крайней мере, два случая, когда информация о лабильности и инертности комплекса важна для широкого круга неспециальных исследований. Во-первых, удается выделить индивидуальные изомеры только инертных комплексов. Во-вторых, это нужно учитывать при выборе метода синтеза инертных комплексов.

Наглядное представление о различной скорости обмена лигандами дает время жизни комплексного иона — величина, обратно пропорциональная константе скорости. На рис. 4.49 представлены времена жизни гексааква-ионов, которые найдены на основании экспериментов по изучению обмена молекулами воды с водой-растворителем, содержащей меченые атомы (^{18}O). Как легко заметить из рисунка:

- комплексы *s*-элементов, за исключением Mg и Be, чрезвычайно лабильны, причем лабильность увеличивается с ростом радиуса иона;
- среди умеренно лабильных комплексов двухзарядных ионов 3*d*-элементов наименее устойчивыми являются ионы Cu^{2+} и Cr^{2+};
- трехзарядные ионы в общем случае более устойчивы, чем двухзарядные. Среди них выделяются лабильные ионы лантаноидов и очень инертные ионы Cr^{3+} и Co^{3+};
- комплексы 4*d*- и 5*d*-элементов, как правило, довольно инертны, что связано с большой прочностью связи «металл—лиганд».

Инертность и лабильность комплексов *d*-элементов можно объяснить с помощью теории кристаллического поля, предполагая, что реакция идет по механизму нуклеофильного замещения. По последовательности стадий для таких реакций выделяют диссоциативный, ассоциативный механизмы и механизм внутреннего обмена. Ассоциативный и диссоциативный механизм отличаются от механизма внутреннего обмена тем, что в них образуется промежуточное соединение — интермедиат с фиксированным временем жизни.

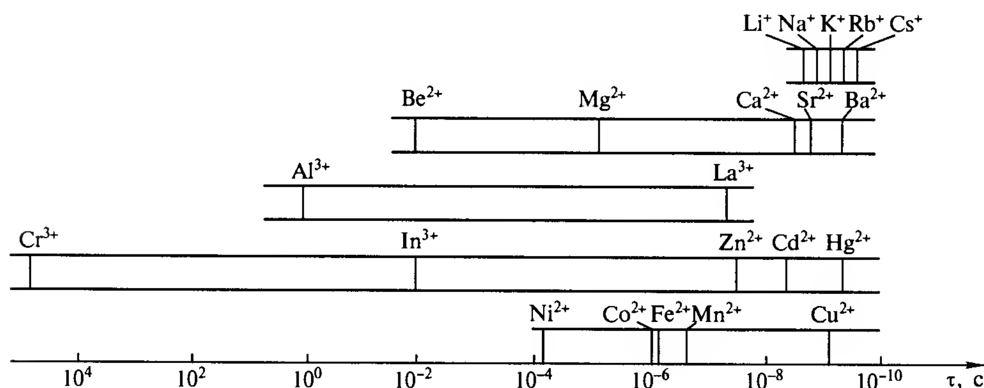


Рис. 4.49. Времена жизни гексааква-ионов металлов

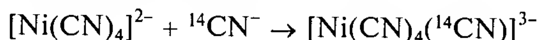
Диссоциативный механизм соответствует реакционной последовательности, при которой промежуточное соединение ML_n с меньшим координационным числом образуется при отщеплении уходящей группы:

$$ML_nX \rightarrow ML_n + X,\ ML_n + Y \rightarrow ML_nY$$

Ассоциативный механизм включает стадию, в которой интермедиат ML_nXY имеет большее координационное число, чем исходный комплекс:

$$ML_nX + Y \rightarrow ML_nXY,\ ML_nXY \rightarrow ML_nY + X$$

Данный механизм реализуется в некоторых реакциях плоско-квадратных комплексов с конфигурацией центрального иона d^8 (Pt(II), Pd(II) и Ir(I)). Характерным примером является обмен $^{14}CN^-$ с лигандами в квадратном комплексе $[Ni(CN)_4]^{2-}$. На первой стадии происходит координация дополнительного лиганда ионом комплексообразователя:



$$[Ni(CN)_4]^{2-} + {}^{14}CN^- \rightarrow [Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-}$$

потом лиганд отщепляется:

$$[Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-} \rightarrow [Ni(CN)_3({}^{14}CN)]^{2-} + CN^-$$

Изучить данный механизм позволило использование радиоактивной метки — углерода-14. Промежуточный комплекс $[Ni(CN)_5]^{3-}$ может быть обнаружен и выделен.

Механизм внутреннего обмена является одностадийным:

$$ML_nX + Y \rightarrow X\cdots ML_n\cdots Y \rightarrow ML_nY + X.$$

В нем происходит постепенное вытеснение уходящей группы X реагентом Y без образования промежуточного продукта. Внутренний обменный механизм является наиболее распространенным.

Если рассчитать относительное изменение ЭСКП исходного комплекса и интермедиата (см. табл. 4.15), то становится ясно, что октаэдрические комплексы с конфигурацией d^3 (Cr^{3+}, Mn^{4+}) и низкоспиновые комплексы с конфигурацией d^6 (Co^{3+}, Fe^{2+}) являются инертными. Энергия активации таких процессов достаточно велика. К такому же выводу можно прийти и не проводя расчетов, а исходя из предположения, что наиболее инертными будут комплексы с правильными неискаженными структурами — d^3 и d^6. Напротив, наи-

---

Илья Ильич Черняев (1893—1966). При исследовании квадратных комплексов платины обнаружил эффект *транс*-влияния. И. И. Черняев организовал на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ лабораторию платиновых металлов, в которой был впоследствии разработан метод синтеза комплексных соединений платины, обладающих противоопухолевой активностью.

большей лабильностью обладают те комплексы, в которых в большей степени проявляется эффект Яна—Теллера (d^4 и d^9), т.е. комплексы Cr^{2+} и Cu^{2+}.

Эффект трансвлияния. Одним из специфических проявлений кинетики реакций квадратных комплексов является влияние на скорость реакций ассоциативного замещения природы лиганда (L), находящегося в *транс*-положении к уходящей группе. Такое явление называют эффектом *транс*-влияния, оно проявляется в ослаблении связи центрального атома с лигандом. Чем выше *транс*влияние, тем сильнее ослабляется связь с противоположным лигандом и тем быстрее и легче происходит замещение. По величине *транс*-влияния лиганды располагаются в ряд:

$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-, CO, CH_3^- < I^- < SCN^- < PR_3 < H^-$$

Он может несколько меняться в зависимости от природы и степени окисления центрального атома.

Рассмотрим эффект *транс*-влияния на примере синтеза двух изомеров дихлородиаминплатины: *цис*- и *транс*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, исходя из $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$. При взаимодействии $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ с HCl сначала образуется $[PtCl(NH_3)_3]^+$. Далее, по причине большего *транс*-эффекта Cl^- по сравнению с NH_3 реакция замещения будет преимущественно происходить в *транс*-положении к Cl, что приведет к образованию *транс*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$. Реакция $[PtCl_4]^{2-}$ с NH_3, напротив, приводит сначала к образованию $[PtCl_3(NH_3)]^-$. На второй стадии происходит замещение одного из двух Cl-лигандов, находящихся в *транс*-положении, с образованием *цис*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Контрольные вопросы

4.1. Объясните, почему молекула $BeCl_2$ — линейна, а H_2O — угловая.

4.2. Объясните строение молекул N_2O, CO_2 и O_3 с помощью метода валентных связей:

а) напишите электронную формулу (резонансные формы),

б) укажите тип гибридизации центрального атома и геометрию молекулы.

4.3. Приведите по два примера четырехатомных молекул или ионов с пространственной конфигурацией: а) треугольной (угол 120°); б) пирамидальной (угол < 109°); в) Т-образной. Опишите строение этих частиц с помощью теории отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи).

4.4. Рассмотрите строение частиц CN, N_2 и NO с точки зрения ММО. Объясните, как меняются для них: а) межатомные расстояния, б) энергии диссоциации, в) первые потенциалы ионизации, г) склонность к димеризации, д) магнитные свойства.

4.5. Сопоставьте энергию кристаллических решеток (структурный тип NaCl) следующих пар соединений: MgO и CaO; LiH и KH; CaO и KCl.

4.6. Какой тип кристаллической решетки изображен на рис. 4.50? Определите координационное число и координационный полиэдр атома А и число формульных единиц, входящих в элементарную ячейку.

4.7. Почему оксид циркония, легированный оксидом иттрия, является хорошим ионным проводником?

4.8. Как доказать, что германий — полупроводник, а свинец — металл?

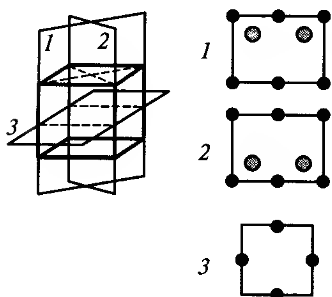
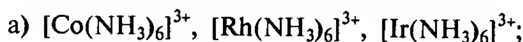


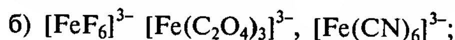
Рис. 4.50. Элементарная ячейка (к задаче 4.6). Показаны сечения плоскостями *1—3*

4.9. Как соотносятся температуры кипения *орто-* и *пара-*нитрофенола? Объясните причину этого.

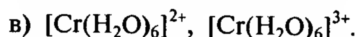
4.10. Нарисуйте энергетические диаграммы (ТКП) следующих комплексных ионов:



а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$;



б) $[FeF_6]^{3-}$ $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

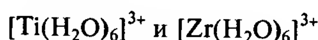


в) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

В каком из комплексов каждой группы величина расщепления больше и почему?

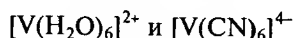
4.11. Почему в спектре поглощения раствора цианидного комплекса Cu(II) наблюдаются три полосы?

4.12. Сравните пары комплексных ионов:



$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Zr(H_2O)_6]^{3+}$

$[VCl_4]^-$ и $[VCl_6]^{3-}$



$[V(H_2O)_6]^{2+}$ и $[V(CN)_6]^{4-}$

а) укажите электронное строение центральных ионов в этих комплексах;

б) изобразите на диаграммах расщепленных *d*-орбиталей распределение электронов и посчитайте ЭСКП;

в) укажите, у какого комплекса больше величина расщепления и объясните почему;

г) объясните причину различной окраски соединений, содержащих эти ионы;

д) рассчитайте величину их магнитных моментов (мБ);

е) изобразите распределение электронов по методу валентных связей и укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома;

ж) объясните лабильность или инертность этих ионов в реакциях обмена лигандами.

4.13. Предскажите тип структуры шпинели, соответствующий соединениям $CoCr_2O_4$ и $CoFe_2O_4$. Рассчитайте ЭСКП, если

	Co^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
Δ_o, см$^{-1}$	9300	17 400	14 300

4.14. Известно, что ион Cu^+ диспропорционирует в водном растворе. Вычислите константу равновесия процесса: $2Cu^+(р.) \rightleftarrows Cu^0(тв.) + Cu^{2+}(р.)$. Как изменится K, если в раствор добавить этилендиамин? Ответ подтвердите расчетом, принимая во внимание, что $E°(Cu^+/Cu^0) = 0{,}52$ В; $E°(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}153$ В; $K_{уст}$ $[Cu(en)_2]^+ = 5 \cdot 10^{10}$; $K_{уст}$ $[Cu(en)_2]^{2+} = 1{,}35 \cdot 10^{20}$, а все активности равны единице.

Объясните, почему для последовательных констант устойчивости комплекса $[Cu(en)_3]^{2+}$ существует следующая закономерность: $K_3 \ll K_2 \leq K_1$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические свойства неорганических веществ и ионов в водном растворе

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
Ag (тв.)	**0**	**42,55**	**0**	**25,44**
AgBr (тв.)	−100,42	107,11	−97,02	52,30
AgCl (тв.)	−126,78	96,23	−109,54	50,79
AgI (тв.)	−61,92	115,48	−66,35	54,43
Ag_2O (тв.)	−30,54	121,75	−10,90	65,86
Ag_2S (тв.)	−31,80	143,51	−39,70	76,53
$AgNO_3$ (тв.)	−124,52	140,92	−33,60	−93,05
Ag^+ (р.)	105,75	73,39	77,10	—
Al (тв.)	**0**	**28,33**	**0**	**24,35**
$AlBr_3$ (тв.)	−513,38	180,25	−490,60	100,50
$AlCl_3$ (тв.)	−704,17	109,29	−628,58	91,00
AlF_3 (тв.)	−1510,42	66,48	−1431,15	75,10
Al_2O_3 (корунд)	−1675,69	50,92	−1582,27	79,04
$Al_2(SO_4)_3$ (тв.)	−3441,80	239,20	−3100,87	259,41
Al^{3+} (р.)	−529,69	−301,25	−489,80	—
$Al(OH)_4^-$ (р.)	−1507,5	89,7	−1307,5	—
As (серый)	**0**	**35,61**	**0**	**25,36**
$AsCl_3$ (ж.)	−305,01	216,31	−259,16	133,47
$AsCl_3$ (г.)	−270,34	328,82	−258,04	75,48
As_2O_3 (тв.)	−653,37	122,72	−577,03	112,21
As_2O_5 (тв.)	−921,32	105,44	−478,69	116,52
AsO_4^{3-} (р.)	−890,06	−167,28	−648,93	—
Au (тв.)	**0**	**47,40**	**0**	**25,36**
B (тв.)	**0**	**5,86**	**0**	**11,09**
BCl_3 (г.)	−402,96	290,08	−387,98	62,63
BF_3 (г.)	−1136,58	254,01	−1119,93	50,46
B_2O_3 (тв.)	−1270,43	53,89	−1191,29	62,76
Ba (тв.)	**0**	**60,67**	**0**	**28,28**
$BaCO_3$ (тв.)	−1210,85	112,13	−1132,77	85,35
$BaCl_2$ (тв.)	−859,39	123,64	−811,71	75,31
$Ba(NO_3)_2$ (тв.)	−992,07	213,80	−797,23	151,63
BaO (тв.)	−553,54	70,29	−525,84	46,99

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
$Ba(OH)_2$(тв.)	–943,49	100,83	–855,42	97,91
$BaSO_4$(тв.)	–1458,88	132,21	–1348,43	102,09
Ba^{2+}(р.)	–524,05	8,79	–547,50	—
Be (тв.)	**0**	**9,54**	**0**	**16,44**
BeO (тв.)	–598,73	14,14	–569,54	25,56
$BeSO_4$(тв.)	–1200,81	77,97	–1089,45	85,69
Bi (тв.)	**0**	**56,90**	**0**	**26,02**
Bi_2O_3(тв.)	–570,70	151,46	–490,23	113,8
Br (г.)	**111,88**	**174,90**	**82,44**	**20,79**
Br^-(г.)	–218,87	163,39	–238,67	20,79
Br_2(ж.)	0	152,21	0	75,69
Br_2(г.)	30,91	254,37	3,14	36,07
HBr (г.)	–36,38	198,58	–53,43	29,14
Br^-(р.)	–121,50	82,84	–104,04	—
BrO_3^-(р.)	–83,68	163,18	1,53	–
C (алмаз)	**1,83**	**2,37**	**2,83**	**6,11**
C (графит)	0	5,74	0	8,54
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84
C_2(г.)	830,86	199,31	774,86	43,21
CO (г.)	–110,53	197,55	–137,15	20,14
CO_2(г.)	–393,51	213,66	–394,37	37,11
$COCl_2$(г.)	–219,50	283,64	–205,31	57,76
$H_2C_2O_4$(тв.)	–829,94	120,08	–701,73	109,00
CH_3COOH (ж.)	–484,09	159,83	–389,36	123,43
HCN (г.)	132,00	201,71	121,58	35,90
CH_3COO^-(р.)	–485,64	87,58	–369,37	—
CN^-(р.)	150,62	96,45	171,58	—
CO_3^{2-}(р.)	–676,84	–56,04	–527,60	—
$C_2O_4^{2-}$(р.)	–824,25	51,04	–674,86	—
Ca (тв.)	**0**	**41,63**	**0**	**26,36**
$CaCO_3$ (кальцит)	–1206,83	91,71	–1128,35	83,47
$CaCl_2$(тв.)	–795,92	108,37	–749,34	72,59
CaF_2(тв.)	–1220,89	68,45	–1168,46	67,03
$Ca(NO_3)_2$(тв.)	–938,76	183,30	–743,49	149,33
CaO (тв.)	–635,09	38,07	–603,46	42,05
$Ca(OH)_2$(тв.)	–985,12	83,39	–897,52	87,49
$CaSO_4$(тв.)	–1436,28	106,69	–1323,90	99,66
$Ca_3(PO_4)_2$(тв.)	–4120,82	235,98	–3884,9	227,82
Ca^{2+}(р.)	–542,66	–55,23	–552,70	—
Cd (тв.)	**0**	**51,76**	**0**	**25,94**
$CdCl_2$(тв.)	–390,79	115,27	–343,24	73,22

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
CdO (тв.)	–258,99	54,81	–229,33	43,64
CdS (тв.)	–156,90	71,13	–153,16	47,32
$CdSO_4$ (тв.)	–934,41	123,05	–823,88	99,62
Cd^{2+} (р.)	–75,31	–70,92	–77,65	—
Cl (г.)	**121,34**	**165,08**	**105,35**	**21,84**
Cl^- (г.)	–233,63	153,25	–239,86	20,79
Cl_2 (г.)	0	222,98	0	33,93
ClO_2 (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84
Cl_2O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44
HCl (г.)	–92,31	186,79	–95,30	29,14
Cl^- (р.)	–167,07	56,74	–131,29	—
ClO^- (р.)	–110,04	32,97	–36,61	—
ClO_2^- (р.)	–66,53	101,25	17,12	—
ClO_3^- (р.)	–95,56	164,43	–0,19	—
ClO_4^- (р.)	–123,60	183,68	–3,40	—
Co (тв.)	**0**	**30,04**	**0**	**24,81**
$CoCl_2$ (тв.)	–312,54	109,29	–269,69	78,49
$CoSO_4$ (тв.)	–867,76	113,39	–760,83	103,22
Co^{2+} (р.)	–56,61	–110,46	–53,64	—
Co^{3+} (р.)	94,14	–285,01	–129,70	—
Cr (тв.)	**0**	**23,64**	**0**	**23,35**
$CrCl_3$ (тв.)	–556,47	123,01	–486,37	91,80
CrO_3 (тв.)	–590,36	73,22	–513,44	69,33
Cr_2O_3 (тв.)	–1140,56	81,17	–1058,97	104,52
Cr^{2+} (р.)	–138,91	41,87	–183,26	—
Cr^{3+} (р.)	–235,98	–215,48	–223,06	—
$Cr_2O_7^{2-}$ (р.)	–1490,93	270,39	–1295,62	—
CrO_4^{2-} (р.)	–875,42	46,02	–720,91	—
Cs (тв.)	**0**	**84,35**	**0**	**31,38**
$CsCl$ (тв.)	–442,83	101,18	–414,61	52,63
CsI (тв.)	–336,81	125,52	–331,77	51,88
$CsOH$ (тв.)	–406,68	77,82	–354,71	—
Cs^+ (р.)	–258,04	132,84	–291,96	—
Cu (тв.)	**0**	**33,14**	**0**	**24,43**
$CuCl$ (тв.)	–137,24	87,02	–120,06	48,53
$CuCl_2$ (тв.)	–205,58	108,07	–161,71	71,88
CuO (тв.)	–162,00	42,63	–134,26	42,30
CuS (тв.)	–53,14	66,53	–53,58	47,82
$CuSO_4$ (тв.)	–770,90	109,20	–661/79	98,87
Cu_2O (тв.)	–173,18	92,93	–150,56	63,64
Cu^+ (р.)	72,80	44,35	50,00	—

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
Cu^{2+}(р.)	66,94	–92,72	65,56	—
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(р.)	–346,52	289,50	–111,51	—
F (г.)	**79,38**	**158,64**	**62,30**	**22,75**
F^-(г.)	–259,68	145,47	–266,61	20,79
F_2(г.)	0	202,67	0	31,30
HF (г.)	–273,30	173,67	–275,41	29,14
F^-(р.)	–333,84	–14,02	–279,99	—
Fe (тв.)	**0**	**27,15**	**0**	**24,98**
$FeCO_3$(тв.)	–738,15	95/40	–665,09	83,26
FeO (тв.)	–264,85	60,75	–244,30	49,92
$FeSO_4$(тв.)	–927,59	107,53	–819,77	100,58
Fe_2O_3(тв.)	–822,16	87,45	–740,34	103,76
Fe_3O_4(тв.)	–1117,13	146,19	–1014,17	150,79
Fe^{2+}(р.)	–87,86	–113,39	–84,88	—
Fe^{3+}(р.)	–47,70	–293,30	–10,53	—
Ga (тв.)	**0**	**41,09**	**0**	**26,07**
Ga_2O_3(тв.)	–1089,10	84,98	–998,24	92,05
Ge (тв.)	**0**	**31,09**	**0**	**23,35**
GeO_2 (гексаг.)	–554,71	55,27	–500,79	52,09
GeO_2 (тетраг.)	–580,15	39,71	–521,59	50,17
H (г.)	**217,98**	**114,60**	**203,28**	**20,79**
H^+(г.)	1536,21	108,84	1517,00	20,79
H^-(г.)	139,03	198,85	132,26	20,79
H_2(г.)	0	130,52	0	28,83
H^+(р.)	0	0	0	—
D_2(г.)	0	144,86	0	29,20
HD (г.)	0,32	143,70	–1,47	29,20
Hg (тв.)	**0**	**75,90**	**0**	**27,99**
Hg (ж.)	61,30	174,85	31,80	20,79
$HgCl_2$(тв.)	–228,24	140,02	–180,90	73,91
HgO (тв.)	–90,88	70,29	–58,66	44,88
HgS(тв.)	–58,99	82,42	–51,42	48,41
Hg_2Cl_2(тв.)	–265,06	192,76	–210,81	101,70
Hg^{2+}(р.)	173,47	–25,15	164,68	—
Hg_2^{2+}(р.)	171,75	82,17	153,60	—
I (г.)	**106,76**	**180,67**	**70,21**	**20,79**
I^-(г.)	–195,02	169,15	–221,92	20,79
I_2(тв.)	0	116,14	0	54,44
I_2(г.)	62,43	260,60	19,39	36,90
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16
I^-(р.)	–56,90	106,69	–51/94	—

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
I_3^-(р.)	–51,46	239,32	–51,42	—
IO_3^-(р.)	–220,52	117,78	–127,16	—
In (тв.)	**0**	**57,82**	**0**	**26,74**
In_2O_3(тв.)	–925,92	107,95	–831,98	92,05
K (тв.)	**0**	**64,18**	**0**	**29,58**
$KAl(SO_4)_2$(тв.)	–2465,00	204,50	–2235	193,00
KBr (тв.)	–393,80	95,94	–380,60	52,30
KCl (тв.)	–436,68	82,55	–408,93	51,49
KI (тв.)	–327,90	106,40	–323,18	53,00
$KMnO_4$(тв.)	–828,89	171,54	–729,14	117,57
KNO_3(тв.)	–492,46	132,88	–392,75	96,29
$KClO_3$(тв.)	–391,20	142,97	–289,80	100,25
$KClO_4$(тв.)	–430,12	151,04	–300,58	112,40
KOH (тв.)	–424,72	79,28	–379,22	65,60
K_2CO_3(тв.)	–1150,18	155,52	–1064,87	114,44
K_2SO_4(тв.)	–1433,69	175,56	–1316,04	130,01
$K_2Cr_2O_7$(тв.)	–2067,27	291,21	–1887,85	219,70
K_2CrO_4(тв.)	–1385,74	200,00	–1277,84	146,00
K^+(р.)	–252,17	101,04	–282,62	—
La (тв.)	**0**	**56,90**	**0**	**27,82**
$LaCl_3$(тв.)	–10700,68	144,35	–997,07	103,60
Li (р.)	**0**	**28,24**	**0**	**24,73**
LiCl (тв.)	–408,27	59,30	–384,30	48,39
$LiNO_3$(тв.)	–482,33	71,13	–374,92	83,26
LiOH (тв.)	–484,67	42,72	–439,00	49,58
Li_2CO_3(тв.)	–1216,00	90,16	–1132,67	96,20
Li_2SO_4(тв.)	–1435,86	114,00	–1321,28	117,60
Li^+(р.)	–278,45	11,30	–292,86	—
Mg (тв.)	**0**	**32,68**	**0**	**24,89**
$MgCO_3$(тв.)	–1095,85	65,10	–1012,15	76,11
$MgCl_2$(тв.)	–644,80	89,54	–595,30	71,25
MgO (тв.)	–601,49	27,07	–569,27	37,30
$Mg(OH)_2$(тв.)	–924,66	63,18	–833,75	76,99
$MgSO_4$(тв.)	–1287,42	91,55	–1173,25	95,60
Mg^{2+}(р.)	–461,75	–119,66	–455,24	—
Mn (тв.)	**0**	**32,01**	**0**	**26,28**
$MnCO_3$(тв.)	–881,66	109,54	–811,40	81,50
$MnCl_2$(тв.)	–481,16	118,24	–440,41	72,97
MnO (тв.)	–385,10	61,50	–363,34	44,10
MnO_2(тв.)	–521,49	53,14	–466,68	54,02
Mn_2O_3(тв.)	–957,72	110,46	–879,91	107,50

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
Mn_3O_4(тв.)	−1387,60	154,81	−1282,91	148,08
Mn^{2+}(р.)	−220,50	−66,94	−229,91	—
MnO_4^-(р.)	−533,04	196,23	−440,28	—
Mo (тв.)	**0**	**28,62**	**0**	**24,06**
N_2(г.)	**0**	**191,50**	**0**	**29,12**
NH_3(ж.)	−69,87	—	—	80,75
NH_3(г.)	−45,94	192,66	−16,48	35,16
NH_4Cl(тв.)	−314,22	95,81	−203,22	84,10
NH_4NO_3(тв.)	−365,43	151,04	−183,93	139,33
NO(г.)	91,26	210,64	87,58	29,86
NOCl(г.)	52,59	263,50	66,37	39,37
NO_2(г.)	34,19	240,06	52,29	36,66
N_2O(г.)	82,01	219,83	104,12	38,62
N_2O_4(г.)	11,11	304,35	99,68	79,16
N_2O_5(г.)	13,30	355,65	117,14	95,28
HNO_3(ж.)	−173,00	156,16	−79,90	109,87
HNO_3(г.)	−133,91	266,78	−73,78	54,12
NH_4^+(р.)	−132,80	112,84	−79,52	—
NO_2^-(р.)	−104,60	139,85	−37,16	—
NO_3^-(р.)	−207,38	146,94	−111,49	—
Na (тв.)	**0**	**51,21**	**0**	**28,24**
$NaAlO_2$(тв.)	−1133,03	70,29	−1069,20	73,30
NaBr(тв.)	−361,41	86,82	−349,34	51,90
NaCl(тв.)	−411,12	72,13	−384,13	50,81
NaI(тв.)	−287,89	98,32	−284,59	52,50
$NaNO_3$(тв.)	−466,70	116,50	−365,97	93,05
$NaHCO_3$(тв.)	−447,30	102,10	−849,65	87,70
Na_2CO_3(тв.)	−1130,80	138,80	−1048,20	111,30
$Na_2B_4O_7$(тв.)	−3276,70	189,50	−3081,80	186,80
NaOH(тв.)	−426,35	64,43	−380,29	59,66
Na_2O(тв.)	−417,98	75,06	−379,26	68,89
Na_2O_2(тв.)	−513,21	94,81	−449,81	90,89
Na_2SO_3(тв.)	−1089,43	146,02	−1001,21	120,08
Na_2SO_4(тв.)	−1387,21	149,62	−2169,50	128,35
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$(тв.)	−4324,75	591,87	−3644,09	547,46
Na_2SiF_6(тв.)	−2849,72	214,64	−2696,29	—
Na_2SiO_3(тв.)	−1561,43	113,76	−1467,50	111,81
Na_3AlF_6(тв.)	−3309,54	283,49	−3158,53	219,51
Na_3PO_4(тв.)	−1924,64	224,68	−1811,31	153,57
Na^+(р.)	−240,30	58,41	−261,90	—
Ni (тв.)	**0**	**29,87**	**0**	**24,07**

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
$NiCl_2$(тв.)	–304,18	98,07	–258,03	71,67
$NiSO_4$(тв.)	–873,49	103,85	–763,76	97,70
NiO (тв.)	–239,74	37,99	–211,60	44,31
Ni^{2+}(р.)	–53,14	–126,05	–45,56	—
O (г.)	**249,17**	**160,95**	**231,75**	**21,91**
O^+(г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79
O^-(г.)	101,43	157,26	91,20	21,67
O_2(г.)	0	205,04	0	29,37
O_3(г.)	142,26	238,82	162,76	39,25
H_2O(тв.)	–291,85	(39,33)	—	—
H_2O(ж.)	–285,83	69,95	–237,23	75,30
H_2O(г.)	–241,81	188,72	–228,61	33,61
H_2O_2(ж.)	–187,86	109,60	–120,52	89,33
OH^-(р.)	–230,02	–10,71	–157,35	—
P (бел.)	**0**	**41,09**	**0**	**23,82**
P (красн.)	–17,95	22,80	–12,00	21,39
P_2(г.)	143,39	217,94	103,37	32,05
PCl_3(ж.)	–320,91	218,49	–274,08	131,38
PCl_3(г.)	–287,02	311,71	–267,98	71,84
PCl_5(тв.)	–445,89	170,80	–318,36	138
PCl_5(г.)	–374,89	364,47	–305,10	112,97
P_4O_{10}(тв.)	–2984,03	228,86	–2697,60	211,71
H_3PO_4(ж.)	–1266,90	200,83	–1134,00	106,10
PO_4^{3-}(р.)	–1277,38	–220,29	–1018,81	—
Pb (тв.)	**0**	**64,81**	**0**	**26,82**
$PbCl_2$(тв.)	–359,82	135,98	–3314,56	76,99
PbI_2(тв.)	–175,23	175,35	–173,56	81,17
PbO (желт.)	–217,61	68,70	–188,20	45,77
PbO (красн.)	–219,28	66,11	–189,10	45,81
PbO_2(тв.)	–276,56	71,92	–217,55	64,77
Pb_3O_4(тв.)	–723,41	211,29	–606,17	146,86
$PbSO_4$(тв.)	–920,48	148,57	–813,67	103,22
Pb^{2+}(р.)	–1,18	–24,32	11,82	—
Pt (тв.)	**0**	**41,55**	**0**	**25,86**
$PtCl_2$(тв.)	–106,69	219,79	–93,35	75,52
$PtCl_4$(тв.)	–229,28	267,88	–163,80	150,86
$[PtCl_4]^{2-}$(р.)	–500,82	125,64	–354,01	—
$[PtCl_6]^{2-}$(р.)	–669,44	223,43	–485,31	–
Rb (тв.)	**0**	**76,23**	**0**	**30,88**
Rb^+(р.)	–251,12	120,46	–283,76	—
S (монокл.)	**0,38**	**32,55**	**0,19**	**23,64**

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68
S(г.)	278,81	167,75	238,31	23,67
S_2(г.)	128,37	228,03	79,42	32,51
SO_2(г.)	–296,90	248,07	–300,21	39,87
SO_2Cl_2(ж.)	–394,13	216,31	–321,49	133,89
SO_2Cl_2(г.)	–363,17	311,29	–318,85	77,40
SO_3(г.)	–395,85	256,69	–371,17	50,09
H_2S(г.)	–20,61	205,70	–33,50	33,44
H_2SO_4(ж.)	–813,99	156,90	–690,14	138,91
S^{2-}(р.)	32,64	–14,52	85,40	—
SO_3^{2-}(р.)	–638,27	–38,28	–486,73	—
SO_4^{2-}(р.)	–909,26	18,20	–743,99	—
Sb (тв.)	**0**	**45,69**	**0**	**25,23**
$SbCl_3$(тв.)	–381,16	183,26	–322,45	110,46
$SbCl_3$(г.)	–311,96	338,49	–299,54	77,40
Sb_2O_3(тв.)	–715,46	132,63	–636,06	111,76
Sb_2O_5(тв.)	–1007,51	125,10	–864,74	117,61
Se (тв.)	**0**	**42,44**	**0**	**25,36**
Si (тв.)	**0**	**18,83**	**0**	**19,99**
$SiCl_4$(ж.)	–687,85	239,74	–620,75	145,27
$SiCl_4$(г.)	–657,52	330,95	–617,62	90,37
SiF_4(г.)	–1614,94	282,38	–1572,66	73,64
SiH_4(г.)	34,73	204,56	57,18	42,89
SiO_2 (кварц)	–910,94	41,84	–856,67	44,43
SiO_2 (стекл.)	–903,49	46,86	–859,71	44,35
$[SiF_6]^{2-}$(р.)	–2396,51	125,94	–2208,25	—
Sn (тв.)	**0**	**51,55**	**0**	**26,99**
$SnCl_2$(тв.)	–330,95	131,80	–288,40	75,58
$SnCl_4$(ж.)	–528,86	258,99	–457,74	165,27
$SnCl_4$(г.)	–489,11	365,84	–449,55	98,32
SnO (тв.)	–285,98	56,48	–256,88	44,35
SnO_2(тв.)	–580,74	52,30	–519,83	52,59
Sn^{2+}(р.)	–10,23	–25,26	–26,24	—
Sr (тв.)	**0**	**55,69**	**0**	**26,36**
SrO (тв.)	–592,04	54,39	–562,10	45,03
$SrSO_4$(тв.)	–1444,74	117,57	–1332,42	107,79
Sr^{2+}(р.)	–545,51	–26,36	–560,97	—
Te (тв.)	**0**	**49,50**	**0**	**25,71**
$TeCl_4$(тв.)	–323,84	200,83	–236,00	138,49
TeO_2(тв.)	–323,42	74,06	–269,61	63,88
Ti (тв.)	**0**	**30,63**	**0**	**25,02**

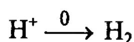
Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	c°_{p298}, Дж/(моль · К)
$TiCl_4$(ж.)	–804,16	252,40	–737,42	145,20
$TiCl_4$(г.)	–763,16	354,80	–726,85	95,45
TiO_2(тв.)	–944,75	50,33	–889,49	50,04
Tl (тв.)	**0**	**64,18**	**0**	**26,32**
TlCl (тв.)	–204,18	111,29	–184,98	52,70
Tl_2O (тв.)	–167,36	134,31	–138,57	68,54
Tl^+(р.)	5,52	126,20	–32,43	—
Tl^{3+}(р.)	201,25	–176,92	214,76	—
U (тв.)	**0**	**50,29**	**0**	**27,66**
UF_4(тв.)	–1910,37	151,67	–1819,74	115,98
UF_6(тв.)	–2188,23	227,61	–2059,82	167,49
UF_6(г.)	–2128,61	377,98	–2055,03	129,74
UO_2(тв.)	–1084,91	77,82	–1031,98	63,71
U_3O_8(тв.)	–3574,81	282,42	–3369,50	273,24
$UO_2(NO_3)_2$(тв.)	–1348,99	276,33	–1114,76	—
U^{3+}(р.)	–514,63	–125,52	–520,59	—
UO_2^{2+}(р.)	–1018,66	–89,68	–954,71	—
W (тв.)	**0**	**32,64**	**0**	**24,27**
WO_3(тв.)	–842,91	75,90	–764,11	72,79
Zn (тв.)	**0**	**41,63**	**0**	**25,44**
$ZnCl_2$(тв.)	–415,05	111,46	–369,39	67,53
$ZnCO_3$(тв.)	–812,53	80,33	–730,66	80,08
ZnO (тв.)	–348,11	43,51	–318,10	40,25
$ZnSO_4$(тв.)	–981,36	110,54	–879,12	99,06
$Zn(OH)_2$(тв.)	–645,43	76,99	–555,92	74,27
Zn^{2+}(р.)	–153,64	–110,62	–147,16	—
Zr (тв.)	0	38,99	0	25,44
$ZrCl_4$(тв.)	–979,77	181,42	–889,27	119,77
ZrO_2(тв.)	–1097,46	50,36	1039,72	56,05

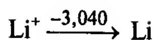
Данные взяты из «Краткого справочника физико-химических величин» под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой (СПб.: Изд-во «Иван Федоров», 2002).

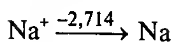
Диаграммы Латимера

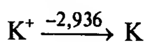
Группа 1

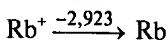
pH = 0

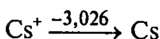

$H^+ \xrightarrow{0} H_2$


$Li^+ \xrightarrow{-3,040} Li$

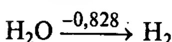

$Na^+ \xrightarrow{-2,714} Na$


$K^+ \xrightarrow{-2,936} K$


$Rb^+ \xrightarrow{-2,923} Rb$

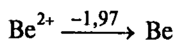

$Cs^+ \xrightarrow{-3,026} Cs$

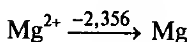
pH = 14:

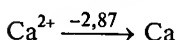

$H_2O \xrightarrow{-0,828} H_2$

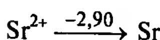
Группа 2

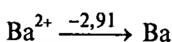
pH = 0

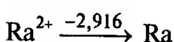

$Be^{2+} \xrightarrow{-1,97} Be$


$Mg^{2+} \xrightarrow{-2,356} Mg$

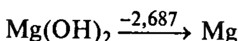

$Ca^{2+} \xrightarrow{-2,87} Ca$


$Sr^{2+} \xrightarrow{-2,90} Sr$


$Ba^{2+} \xrightarrow{-2,91} Ba$

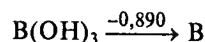

$Ra^{2+} \xrightarrow{-2,916} Ra$

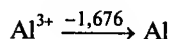
pH = 14:

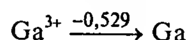

$Mg(OH)_2 \xrightarrow{-2,687} Mg$

Группа 13

pH = 0


$B(OH)_3 \xrightarrow{-0,890} B$

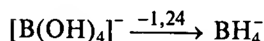

$Al^{3+} \xrightarrow{-1,676} Al$

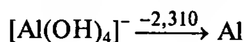

$Ga^{3+} \xrightarrow{-0,529} Ga$

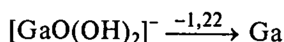
$In^{3+} \xrightarrow{-0,444} In^+ \xrightarrow{-0,126} In$

$Tl^{3+} \xrightarrow{1,25} Tl^+ \xrightarrow{-0,336} Tl$

pH = 14:


$[B(OH)_4]^- \xrightarrow{-1,24} BH_4^-$

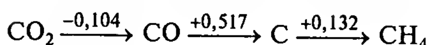

$[Al(OH)_4]^- \xrightarrow{-2,310} Al$

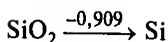

$[GaO(OH)_2]^- \xrightarrow{-1,22} Ga$

Группа 14

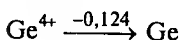
pH = 0

$CO_2 \xrightarrow{-0,144} HCOOH \xrightarrow{-0,029} HCHO \xrightarrow{0,237} CH_3OH \xrightarrow{0,583} CH_4$

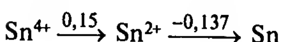

$CO_2 \xrightarrow{-0,104} CO \xrightarrow{+0,517} C \xrightarrow{+0,132} CH_4$

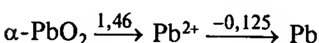

$SiO_2 \xrightarrow{-0,909} Si$

$GeO_2 \xrightarrow{-0,370} GeO \xrightarrow{0,255} Ge$


$Ge^{4+} \xrightarrow{-0,124} Ge$

$SnO_2 \xrightarrow{-0,088} SnO \xrightarrow{-0,104} Sn$

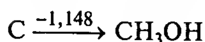

$Sn^{4+} \xrightarrow{0,15} Sn^{2+} \xrightarrow{-0,137} Sn$

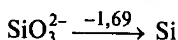

$\alpha\text{-}PbO_2 \xrightarrow{1,46} Pb^{2+} \xrightarrow{-0,125} Pb$

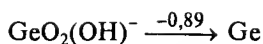
$\alpha\text{-}PbO_2 \xrightarrow{1,70} PbSO_4 \xrightarrow{-0,356} Pb$

pH = 14:

$CO_3^{2-} \xrightarrow{-0,930} HCO_2^- \xrightarrow{-1,160} HCHO \xrightarrow{-0,591} CH_3OH \xrightarrow{-0,245} CH_4$

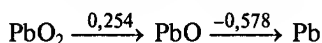

$C \xrightarrow{-1,148} CH_3OH$


$SiO_3^{2-} \xrightarrow{-1,69} Si$



$GeO_2(OH)^- \xrightarrow{-0,89} Ge$

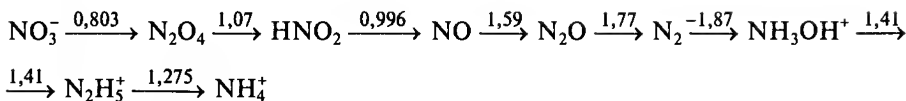
$[Sn(OH)_6]^{2-} \xrightarrow{(-0,93)} [SnO(OH)]^- \xrightarrow{(-0,91)} Sn$



$PbO_2 \xrightarrow{0,254} PbO \xrightarrow{-0,578} Pb$

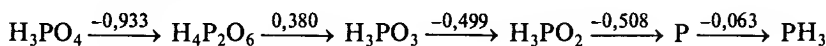
Группа 15

pH = 0

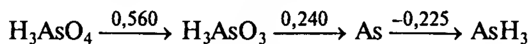


$NO_3^- \xrightarrow{0,803} N_2O_4 \xrightarrow{1,07} HNO_2 \xrightarrow{0,996} NO \xrightarrow{1,59} N_2O \xrightarrow{1,77} N_2 \xrightarrow{-1,87} NH_3OH^+ \xrightarrow{1,41}$

$\xrightarrow{1,41} N_2H_5^+ \xrightarrow{1,275} NH_4^+$

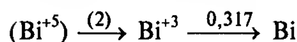


$H_3PO_4 \xrightarrow{-0,933} H_4P_2O_6 \xrightarrow{0,380} H_3PO_3 \xrightarrow{-0,499} H_3PO_2 \xrightarrow{-0,508} P \xrightarrow{-0,063} PH_3$



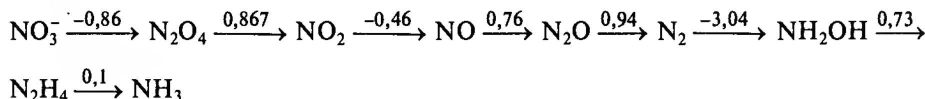
$H_3AsO_4 \xrightarrow{0,560} H_3AsO_3 \xrightarrow{0,240} As \xrightarrow{-0,225} AsH_3$

$Sb_2O_5 \xrightarrow{1,055} Sb_2O_4 \xrightarrow{0,342} Sb_4O_6 \xrightarrow{0,150} Sb \xrightarrow{-0,510} SbH_3$



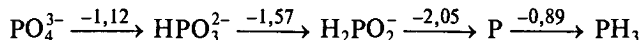
$(Bi^{+5}) \xrightarrow{(2)} Bi^{+3} \xrightarrow{0,317} Bi$

pH = 14

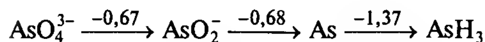


$NO_3^- \xrightarrow{-0,86} N_2O_4 \xrightarrow{0,867} NO_2 \xrightarrow{-0,46} NO \xrightarrow{0,76} N_2O \xrightarrow{0,94} N_2 \xrightarrow{-3,04} NH_2OH \xrightarrow{0,73}$

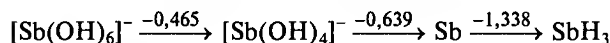
$N_2H_4 \xrightarrow{0,1} NH_3$



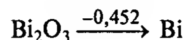
$PO_4^{3-} \xrightarrow{-1,12} HPO_3^{2-} \xrightarrow{-1,57} H_2PO_2^- \xrightarrow{-2,05} P \xrightarrow{-0,89} PH_3$



$AsO_4^{3-} \xrightarrow{-0,67} AsO_2^- \xrightarrow{-0,68} As \xrightarrow{-1,37} AsH_3$



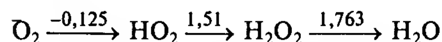
$[Sb(OH)_6]^- \xrightarrow{-0,465} [Sb(OH)_4]^- \xrightarrow{-0,639} Sb \xrightarrow{-1,338} SbH_3$



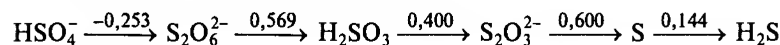
$Bi_2O_3 \xrightarrow{-0,452} Bi$

Группа 16

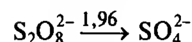
pH = 0:



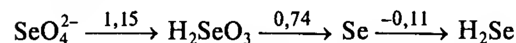
$O_2 \xrightarrow{-0,125} HO_2 \xrightarrow{1,51} H_2O_2 \xrightarrow{1,763} H_2O$



$HSO_4^- \xrightarrow{-0,253} S_2O_6^{2-} \xrightarrow{0,569} H_2SO_3 \xrightarrow{0,400} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{0,600} S \xrightarrow{0,144} H_2S$

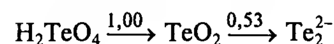


$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{1,96} SO_4^{2-}$



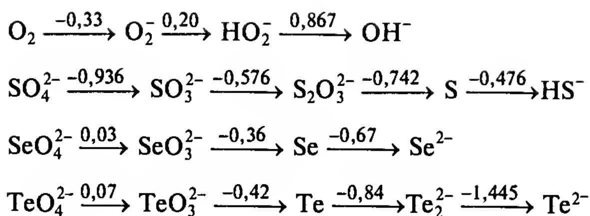
$SeO_4^{2-} \xrightarrow{1,15} H_2SeO_3 \xrightarrow{0,74} Se \xrightarrow{-0,11} H_2Se$

$H_2TeO_4 \xrightarrow{0,93} (Te^{4+}) \xrightarrow{0,57} Te \xrightarrow{-0,74} Te_2^{2-} \xrightarrow{-0,64} H_2Te$



$H_2TeO_4 \xrightarrow{1,00} TeO_2 \xrightarrow{0,53} Te_2^{2-}$

pH = 14:



$O_2 \xrightarrow{-0,33} O_2^- \xrightarrow{0,20} HO_2^- \xrightarrow{0,867} OH^-$

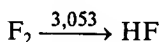
$SO_4^{2-} \xrightarrow{-0,936} SO_3^{2-} \xrightarrow{-0,576} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{-0,742} S \xrightarrow{-0,476} HS^-$

$SeO_4^{2-} \xrightarrow{0,03} SeO_3^{2-} \xrightarrow{-0,36} Se \xrightarrow{-0,67} Se^{2-}$

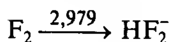
$TeO_4^{2-} \xrightarrow{0,07} TeO_3^{2-} \xrightarrow{-0,42} Te \xrightarrow{-0,84} Te_2^{2-} \xrightarrow{-1,445} Te^{2-}$

Группа 17

pH = 0



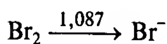
$F_2 \xrightarrow{3,053} HF$



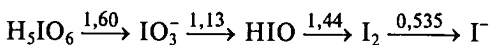
$F_2 \xrightarrow{2,979} HF_2^-$

$ClO_4^- \xrightarrow{1,201} ClO_3^- \xrightarrow{1,175} ClO_2 \xrightarrow{1,188} HClO_2 \xrightarrow{1,674} HClO \xrightarrow{1,630} Cl_2 \xrightarrow{1,358} Cl^-$

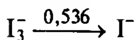
$BrO_4^- \xrightarrow{1,853} BrO_3^- \xrightarrow{1,447} HBrO \xrightarrow{1,604} Br_2 \xrightarrow{1,065} Br^-$



$Br_2 \xrightarrow{1,087} Br^-$

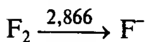


$H_5IO_6 \xrightarrow{1,60} IO_3^- \xrightarrow{1,13} HIO \xrightarrow{1,44} I_2 \xrightarrow{0,535} I^-$

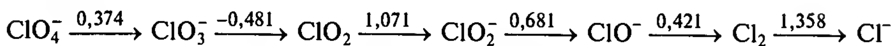


$I_3^- \xrightarrow{0,536} I^-$

pH = 14:

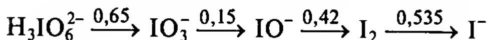


$F_2 \xrightarrow{2,866} F^-$



$ClO_4^- \xrightarrow{0,374} ClO_3^- \xrightarrow{-0,481} ClO_2 \xrightarrow{1,071} ClO_2^- \xrightarrow{0,681} ClO^- \xrightarrow{0,421} Cl_2 \xrightarrow{1,358} Cl^-$

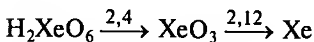
$BrO_4^- \xrightarrow{1,025} BrO_3^- \xrightarrow{0,492} BrO^- \xrightarrow{0,455} Br_2 \xrightarrow{1,065} Br^-$



$H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{0,65} IO_3^- \xrightarrow{0,15} IO^- \xrightarrow{0,42} I_2 \xrightarrow{0,535} I^-$

Группа 18

pH = 0



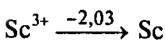
$H_2XeO_6 \xrightarrow{2,4} XeO_3 \xrightarrow{2,12} Xe$

Щелочной раствор:

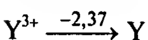
$HXeO_8^{3-} \xrightarrow{0,99} HXeO_4^- \xrightarrow{1,24} Xe$

Группа 3

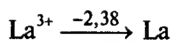
pH = 0:

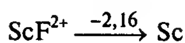


$Sc^{3+} \xrightarrow{-2,03} Sc$

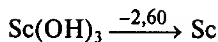


$Y^{3+} \xrightarrow{-2,37} Y$


$La^{3+} \xrightarrow{-2,38} La$

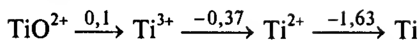

$ScF^{2+} \xrightarrow{-2,16} Sc$

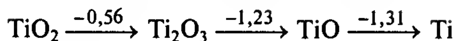
pH = 14:

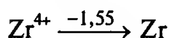

$Sc(OH)_3 \xrightarrow{-2,60} Sc$

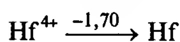
Группа 4

pH = 0

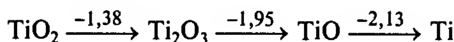

$TiO^{2+} \xrightarrow{0,1} Ti^{3+} \xrightarrow{-0,37} Ti^{2+} \xrightarrow{-1,63} Ti$


$TiO_2 \xrightarrow{-0,56} Ti_2O_3 \xrightarrow{-1,23} TiO \xrightarrow{-1,31} Ti$


$Zr^{4+} \xrightarrow{-1,55} Zr$

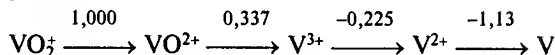

$Hf^{4+} \xrightarrow{-1,70} Hf$

pH = 14:

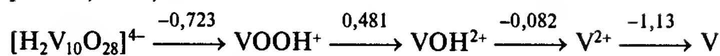

$TiO_2 \xrightarrow{-1,38} Ti_2O_3 \xrightarrow{-1,95} TiO \xrightarrow{-2,13} Ti$

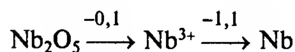
Группа 5

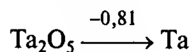
pH = 0:

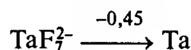

$VO_2^+ \xrightarrow{1,000} VO^{2+} \xrightarrow{0,337} V^{3+} \xrightarrow{-0,225} V^{2+} \xrightarrow{-1,13} V$

pH ≈ 3,0 – 3,5:

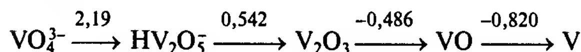

$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \xrightarrow{-0,723} VOOH^+ \xrightarrow{0,481} VOH^{2+} \xrightarrow{-0,082} V^{2+} \xrightarrow{-1,13} V$


$Nb_2O_5 \xrightarrow{-0,1} Nb^{3+} \xrightarrow{-1,1} Nb$


$Ta_2O_5 \xrightarrow{-0,81} Ta$

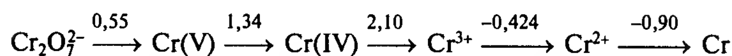

$TaF_7^{2-} \xrightarrow{-0,45} Ta$

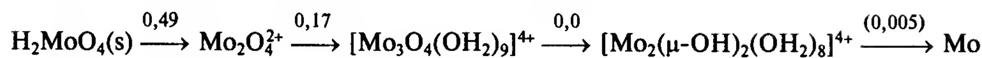
pH = 14:

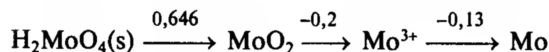

$VO_4^{3-} \xrightarrow{2,19} HV_2O_5^- \xrightarrow{0,542} V_2O_3 \xrightarrow{-0,486} VO \xrightarrow{-0,820} V$

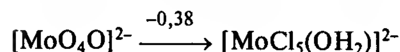
Группа 6

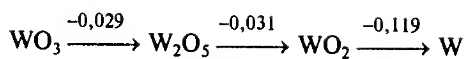
pH = 0:


$Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{0,55} Cr(V) \xrightarrow{1,34} Cr(IV) \xrightarrow{2,10} Cr^{3+} \xrightarrow{-0,424} Cr^{2+} \xrightarrow{-0,90} Cr$

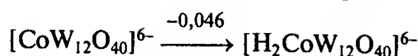

$H_2MoO_4(s) \xrightarrow{0,49} Mo_2O_4^{2+} \xrightarrow{0,17} [Mo_3O_4(OH_2)_9]^{4+} \xrightarrow{0,0} [Mo_2(\mu\text{-}OH)_2(OH_2)_8]^{4+} \xrightarrow{(0,005)} Mo$


$H_2MoO_4(s) \xrightarrow{0,646} MoO_2 \xrightarrow{-0,2} Mo^{3+} \xrightarrow{-0,13} Mo$

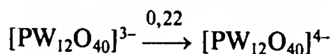

$[MoO_4O]^{2-} \xrightarrow{-0,38} [MoCl_5(OH_2)]^{2-}$



$$WO_3 \xrightarrow{-0,029} W_2O_5 \xrightarrow{-0,031} WO_2 \xrightarrow{-0,119} W$$

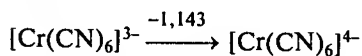


$$[CoW_{12}O_{40}]^{6-} \xrightarrow{-0,046} [H_2CoW_{12}O_{40}]^{6-}$$

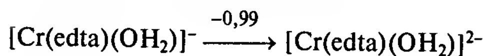


$$[PW_{12}O_{40}]^{3-} \xrightarrow{0,22} [PW_{12}O_{40}]^{4-}$$

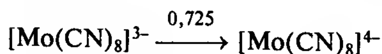
pH = 7:



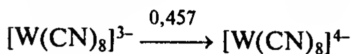
$$[Cr(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{-1,143} [Cr(CN)_6]^{4-}$$



$$[Cr(edta)(OH_2)]^{-} \xrightarrow{-0,99} [Cr(edta)(OH_2)]^{2-}$$



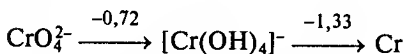
$$[Mo(CN)_8]^{3-} \xrightarrow{0,725} [Mo(CN)_8]^{4-}$$



$$[W(CN)_8]^{3-} \xrightarrow{0,457} [W(CN)_8]^{4-}$$

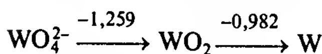
pH = 14:

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{-0,11} Cr(OH)_3 \xrightarrow{-1,33} Cr$$

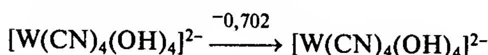


$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{-0,72} [Cr(OH)_4]^{-} \xrightarrow{-1,33} Cr$$

$$MoO_4^{2-} \xrightarrow{-0,780} MoO_2 \xrightarrow{-0,980} Mo$$



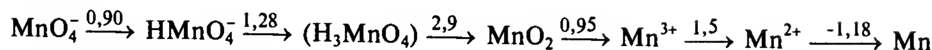
$$WO_4^{2-} \xrightarrow{-1,259} WO_2 \xrightarrow{-0,982} W$$



$$[W(CN)_4(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{-0,702} [W(CN)_4(OH)_4]^{2-}$$

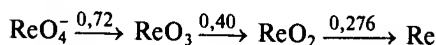
Группа 7

pH = 0:



$$MnO_4^{-} \xrightarrow{0,90} HMnO_4^{-} \xrightarrow{1,28} (H_3MnO_4) \xrightarrow{2,9} MnO_2 \xrightarrow{0,95} Mn^{3+} \xrightarrow{1,5} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn$$

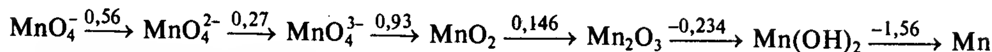
$$TcO_4^{-} \xrightarrow{(0,74)} TcO_2 \xrightarrow{0,28} Tc$$



$$ReO_4^{-} \xrightarrow{0,72} ReO_3 \xrightarrow{0,40} ReO_2 \xrightarrow{0,276} Re$$

$$ReO_4^{-} \xrightarrow{0,12} [ReCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,51} Re$$

pH = 14:



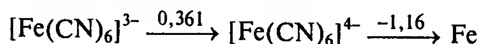
$$MnO_4^{-} \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0,27} MnO_4^{3-} \xrightarrow{0,93} MnO_2 \xrightarrow{0,146} Mn_2O_3 \xrightarrow{-0,234} Mn(OH)_2 \xrightarrow{-1,56} Mn$$

$$ReO_4^{-} \xrightarrow{-0,593} ReO_2 \xrightarrow{-0,552} Re$$

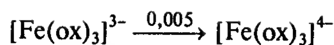
Группа 8

pH = 0:

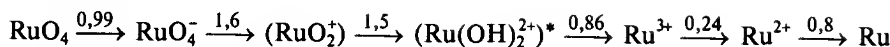
$$Fe^{3+} \xrightarrow{0,771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0,44} Fe$$



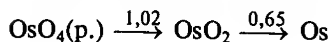
$$[Fe(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,361} [Fe(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{-1,16} Fe$$



$[Fe(ox)_3]^{3-} \xrightarrow{0,005} [Fe(ox)_3]^{4-}$

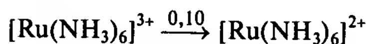


$RuO_4 \xrightarrow{0,99} RuO_4^- \xrightarrow{1,6} (RuO_2^+) \xrightarrow{1,5} (Ru(OH)_2^{2+})^* \xrightarrow{0,86} Ru^{3+} \xrightarrow{0,24} Ru^{2+} \xrightarrow{0,8} Ru$

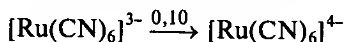


$OsO_4(р.) \xrightarrow{1,02} OsO_2 \xrightarrow{0,65} Os$

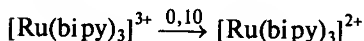
pH = 7:



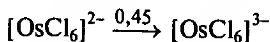
$[Ru(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{0,10} [Ru(NH_3)_6]^{2+}$



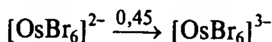
$[Ru(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,10} [Ru(CN)_6]^{4-}$



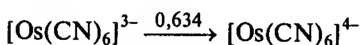
$[Ru(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{0,10} [Ru(bipy)_3]^{2+}$



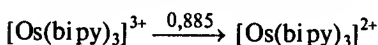
$[OsCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,45} [OsCl_6]^{3-}$



$[OsBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,45} [OsBr_6]^{3-}$

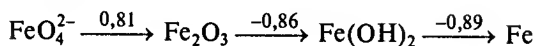


$[Os(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,634} [Os(CN)_6]^{4-}$



$[Os(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{0,885} [Os(bipy)_3]^{2+}$

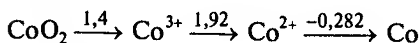
pH = 14:



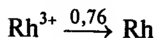
$FeO_4^{2-} \xrightarrow{0,81} Fe_2O_3 \xrightarrow{-0,86} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0,89} Fe$

Группа 9

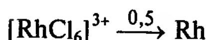
pH = 0:



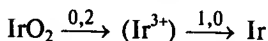
$CoO_2 \xrightarrow{1,4} Co^{3+} \xrightarrow{1,92} Co^{2+} \xrightarrow{-0,282} Co$



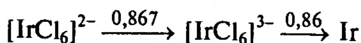
$Rh^{3+} \xrightarrow{0,76} Rh$



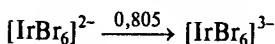
$[RhCl_6]^{3+} \xrightarrow{0,5} Rh$



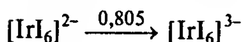
$IrO_2 \xrightarrow{0,2} (Ir^{3+}) \xrightarrow{1,0} Ir$



$[IrCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,867} [IrCl_6]^{3-} \xrightarrow{0,86} Ir$

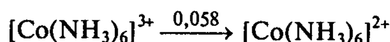


$[IrBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,805} [IrBr_6]^{3-}$

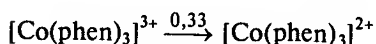


$[IrI_6]^{2-} \xrightarrow{0,805} [IrI_6]^{3-}$

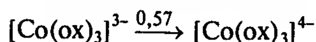
pH = 7:



$[Co(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{0,058} [Co(NH_3)_6]^{2+}$



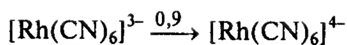
$[Co(phen)_3]^{3+} \xrightarrow{0,33} [Co(phen)_3]^{2+}$



$[Co(ox)_3]^{3-} \xrightarrow{0,57} [Co(ox)_3]^{4-}$

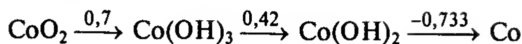
---

* Точнее, $H_n[Ru_4O_6(OH_2)_{12}]^{(4+n)+}$.



$[Rh(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,9} [Rh(CN)_6]^{4-}$

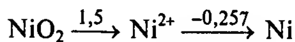
pH = 14:



$CoO_2 \xrightarrow{0,7} Co(OH)_3 \xrightarrow{0,42} Co(OH)_2 \xrightarrow{-0,733} Co$

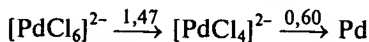
Группа 10

pH = 0:

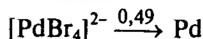


$NiO_2 \xrightarrow{1,5} Ni^{2+} \xrightarrow{-0,257} Ni$

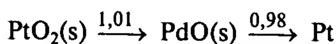
$PdO_2 \xrightarrow{1,194} Pd^{2+} \xrightarrow{0,915} Pd$



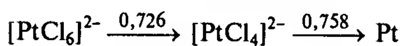
$[PdCl_6]^{2-} \xrightarrow{1,47} [PdCl_4]^{2-} \xrightarrow{0,60} Pd$



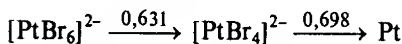
$[PdBr_4]^{2-} \xrightarrow{0,49} Pd$



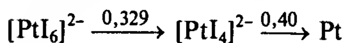
$PtO_2(s) \xrightarrow{1,01} PdO(s) \xrightarrow{0,98} Pt$



$[PtCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,726} [PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{0,758} Pt$

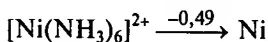


$[PtBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,631} [PtBr_4]^{2-} \xrightarrow{0,698} Pt$



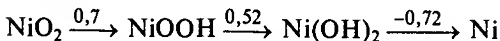
$[PtI_6]^{2-} \xrightarrow{0,329} [PtI_4]^{2-} \xrightarrow{0,40} Pt$

pH = 7:



$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow{-0,49} Ni$

pH = 14:



$NiO_2 \xrightarrow{0,7} NiOOH \xrightarrow{0,52} Ni(OH)_2 \xrightarrow{-0,72} Ni$

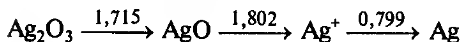
$PdO_2 \xrightarrow{1,47} PdO \xrightarrow{0,897} Pd$

Группа 11

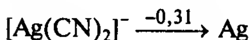
pH = 0:

$Cu^{2+} \xrightarrow{0,159} Cu^{+} \xrightarrow{0,520} Cu$

$Cu^{2+} \xrightarrow{1,12} [Cu(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,44} Cu$



$Ag_2O_3 \xrightarrow{1,715} AgO \xrightarrow{1,802} Ag^{+} \xrightarrow{0,799} Ag$



$[Ag(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,31} Ag$

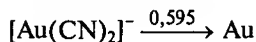
$Au_2O_3 \xrightarrow{1,20} Au^{+} \xrightarrow{1,69} Au$

$[AuCl_4]^{-} \xrightarrow{0,926} [AuCl_2]^{-} \xrightarrow{1,154} Au$

$[AuBr_4]^{-} \xrightarrow{0,802} [AuBr_2]^{-} \xrightarrow{0,960} Au$

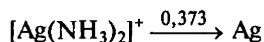
$[AuI_4]^- \xrightarrow{0,55} [AuI_2]^- \xrightarrow{0,578} Au$

$[Au(SCN)_4]^- \xrightarrow{0,623} [Au(SCN)_2]^- \xrightarrow{0,662} Au$

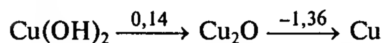

$[Au(CN)_2]^- \xrightarrow{0,595} Au$

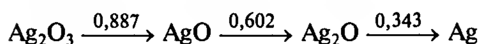
pH = 7:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{0,10} [Cu(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{-0,10} Cu$


$[Ag(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{0,373} Ag$

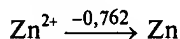
pH = 14:

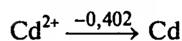

$Cu(OH)_2 \xrightarrow{0,14} Cu_2O \xrightarrow{-1,36} Cu$

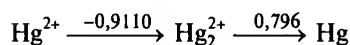

$Ag_2O_3 \xrightarrow{0,887} AgO \xrightarrow{0,602} Ag_2O \xrightarrow{0,343} Ag$

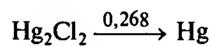
Группа 12

pH = 0:

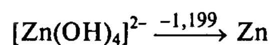

$Zn^{2+} \xrightarrow{-0,762} Zn$

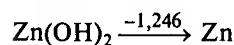

$Cd^{2+} \xrightarrow{-0,402} Cd$

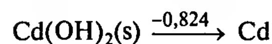

$Hg^{2+} \xrightarrow{-0,9110} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0,796} Hg$

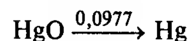

$Hg_2Cl_2 \xrightarrow{0,268} Hg$

pH = 14:


$[Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{-1,199} Zn$

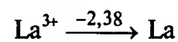

$Zn(OH)_2 \xrightarrow{-1,246} Zn$


$Cd(OH)_2(s) \xrightarrow{-0,824} Cd$

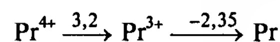

$HgO \xrightarrow{0,0977} Hg$

Лантаноиды

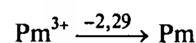
pH = 0:


$La^{3+} \xrightarrow{-2,38} La$

$Ce^{4+} \xrightarrow{1,76} Ce^{3+} \xrightarrow{-2,34} Ce$

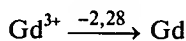

$Pr^{4+} \xrightarrow{3,2} Pr^{3+} \xrightarrow{-2,35} Pr$

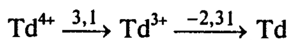
$Nd^{3+} \xrightarrow{-2,6} Nd^{2+} \xrightarrow{-2,2} Nd$


$Pm^{3+} \xrightarrow{-2,29} Pm$

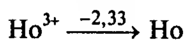
$Sm^{3+} \xrightarrow{-1,55} Sm^{2+} \xrightarrow{-2,67} Sm$

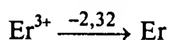
$Eu^{3+} \xrightarrow{-0,35} Eu^{2+} \xrightarrow{-2,80} Eu$


$Gd^{3+} \xrightarrow{-2,28} Gd$


$Td^{4+} \xrightarrow{3,1} Td^{3+} \xrightarrow{-2,31} Td$

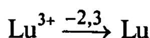
$Dy^{3+} \xrightarrow{-2,5} Dy^{2+} \xrightarrow{-2,2} Dy$


$Ho^{3+} \xrightarrow{-2,33} Ho$


$Er^{3+} \xrightarrow{-2,32} Er$

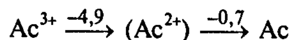
$Tm^{3+} \xrightarrow{-2,3} Tm^{2+} \xrightarrow{-2,3} Tm$

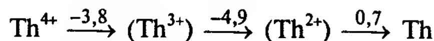
$Yb^{3+} \xrightarrow{-1,05} Yb^{2+} \xrightarrow{-2,8} Yb$

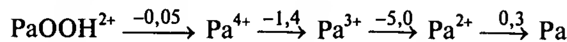

$Lu^{3+} \xrightarrow{-2,3} Lu$

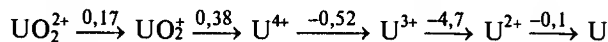
Актиноиды

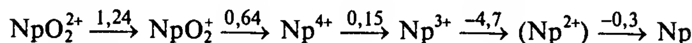
pH = 0:

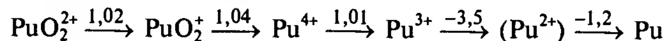

$Ac^{3+} \xrightarrow{-4,9} (Ac^{2+}) \xrightarrow{-0,7} Ac$

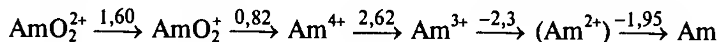

$Th^{4+} \xrightarrow{-3,8} (Th^{3+}) \xrightarrow{-4,9} (Th^{2+}) \xrightarrow{0,7} Th$

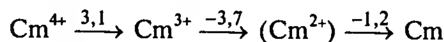

$PaOOH^{2+} \xrightarrow{-0,05} Pa^{4+} \xrightarrow{-1,4} Pa^{3+} \xrightarrow{-5,0} Pa^{2+} \xrightarrow{0,3} Pa$

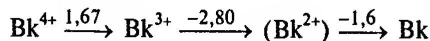

$UO_2^{2+} \xrightarrow{0,17} UO_2^{+} \xrightarrow{0,38} U^{4+} \xrightarrow{-0,52} U^{3+} \xrightarrow{-4,7} U^{2+} \xrightarrow{-0,1} U$

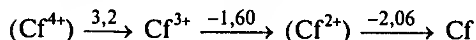

$NpO_2^{2+} \xrightarrow{1,24} NpO_2^{+} \xrightarrow{0,64} Np^{4+} \xrightarrow{0,15} Np^{3+} \xrightarrow{-4,7} (Np^{2+}) \xrightarrow{-0,3} Np$

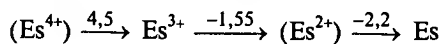

$PuO_2^{2+} \xrightarrow{1,02} PuO_2^{+} \xrightarrow{1,04} Pu^{4+} \xrightarrow{1,01} Pu^{3+} \xrightarrow{-3,5} (Pu^{2+}) \xrightarrow{-1,2} Pu$


$AmO_2^{2+} \xrightarrow{1,60} AmO_2^{+} \xrightarrow{0,82} Am^{4+} \xrightarrow{2,62} Am^{3+} \xrightarrow{-2,3} (Am^{2+}) \xrightarrow{-1,95} Am$


$Cm^{4+} \xrightarrow{3,1} Cm^{3+} \xrightarrow{-3,7} (Cm^{2+}) \xrightarrow{-1,2} Cm$


$Bk^{4+} \xrightarrow{1,67} Bk^{3+} \xrightarrow{-2,80} (Bk^{2+}) \xrightarrow{-1,6} Bk$


$(Cf^{4+}) \xrightarrow{3,2} Cf^{3+} \xrightarrow{-1,60} (Cf^{2+}) \xrightarrow{-2,06} Cf$


$(Es^{4+}) \xrightarrow{4,5} Es^{3+} \xrightarrow{-1,55} (Es^{2+}) \xrightarrow{-2,2} Es$

Электроотрицательность химических элементов

H 2,2 —							He — —
Li 0,98 *0,97*	Be 1,57 *1,47*	B 2,04 *2,01*	C 2,55 *2,50*	N 3,0 *3,07*	O 3,44 *3,50*	F 3,98 *4,10*	Ne — —
Na 0,9 *1,01*	Mg 1,31 *1,23*	Al 1,61 *1,47*	Si 1,90 *1,74*	P 2,19 *2,06*	S 2,58 *2,44*	Cl 3,16 *2,83*	Ar — —
K 0,82 *0,91*	Ca 1,00 *1,04*	Ga 1,81 *1,82*	Ge 2,01 *2,02*	As 2,18 *2,20*	Se 2,55 *2,48*	Br 2,96 *2,74*	Kr — —
Rb 0,82 *0,89*	Sr 0,95 *0,99*	In 1,78 *1,49*	Sn 1,96 *1,72*	Sb 2,05 *1,82*	Te 2,1 *2,01*	I 2,66 *2,21*	Xe 2,6 —
Cs 0,79 *0,86*	Ba 0,89 *0,97*	Tl 1,8 *1,44*	Pb 2,33 *1,55*	Bi 2,02 *1,67*	Po 2,0 *1,76*	At 2,2 *1,96*	Rn — —

Sc 1,36 *1,20*	Ti 1,54 *1,32*	V 1,63 *1,45*	Cr 1,66 *1,56*	Mn 1,55 *1,60*	Fe 1,83 *1,64*	Co 1,88 *1,70*	Ni 1,91 *1,75*	Cu 1,90 *1,75*	Zn 1,65 *1,66*
Y 1,22 *1,11*	Zr 1,33 *1,22*	Nb 1,6 *1,23*	Mo 2,16 *1,30*	Tc 1,9 *1,36*	Ru 2,2 *1,42*	Rh 2,28 *1,45*	Pd 2,20 *1,35*	Ag 1,93 *1,42*	Cd 1,69 *1,46*
La 1,10 *1,08*	Hf 1,3 *1,23*	Ta 1,5 *1,33*	W 2,36 *1,40*	Re 1,9 *1,46*	Os 2,2 *1,52*	Ir 2,20 *1,55*	Pt 2,28 *1,44*	Au 2,54 *1,42*	Hg 2,00 *1,44*

Ce 1,12 *1,06*	Pr 1,13 *1,07*	Nd 1,14 *1,07*	Pm — *1,07*	Sm 1,17 *1,07*	Eu — *1,01*	Gd 1,20 *1,11*	Tb — *1,10*	Dy 1,22 *1,10*	Ho 1,23 *1,10*	Er 1,24 *1,11*	Tm 1,25 *1,11*	Yb — *1,06*	Lu 1,27 *1,14*
Th 1,3 *1,11*	Pa 1,5 *1,14*	U 1,38 *1,22*	Np 1,36 *1,22*	Pu 1,28 *1,22*	Am 1,3 —	Cm 1,3 —	Bk 1,3 —	Cf 1,3 —	Es 1,3 —	Fm 1,3 —	Md 1,3 —	No 1,3 —	Lr 1,3 —

Примечание. Верхняя цифра — электроотрицательность по Полингу, нижняя (курсив) — по Оллреду—Рохову. Данные взяты из справочника Дж.Эмсли «Элементы» (М.: Мир, 1993).

Радиусы атомов (нм)

H 0,030							He (0,122)
Li 0,152	Be 0,113	B _0,081_	C _0,077_	N _0,055*_	O _0,060*_	F _0,058_	Ne (0,160)
Na 0,186	Mg 0,160	Al 0,143	Si _0,118_	P _0,110**_	S _0,104_	Cl _0,099_	Ar (0,191)
K 0,227	Ca 0,197	Ga 0,122	Ge _0,122_	As _0,121**_	Se _0,117_	Br _0,114_	Kr (0,198)
Rb 0,247	Sr 0,215	In 0,162	Sn 0,158	Sb _0,141_	Te _0,137_	I _0,133_	Xe (0,209)
Cs 0,265	Ba 0,217	Tl 0,170	Pb 0,175	Bi 0,155	Po 0,167	At —	Rn —

Sc 0,161	Ti 0,145	V 0,132	Cr 0,125	Mn 0,124	Fe 0,124	Co 0,125	Ni 0,125	Cu 0,128	Zn 0,133
Y 0,181	Zr 0,160	Nb 0,143	Mo 0,136	Tc 0,136	Ru 0,134	Rh 0,134	Pd 0,138	Ag 0,144	Cd 0,149
La 0,188	Hf 0,156	Ta 0,143	W 0,137	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,136	Pt 0,139	Au 0,144	Hg 0,150

Ce 0,183	Pr 0,183	Nd 0,182	Pm 0,181	Sm 0,180	Eu 0,204	Gd 0,180	Tb 0,178	Dy 0,177	Ho 0,177	Er 0,176	Tm 0,175	Yb 0,170	Lu 0,173
Th 0,180	Pa 0,161	U 0,139	Np 0,131	Pu 0,151	Am 0,184	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

* Двухатомные молекулы.

**Молекулы P_4 и As_4.

Примечание. Прямым шрифтом даны металлические радиусы, курсивом — ковалентные, в скобках — ван-дер-ваальсовы. Данные взяты из справочника Дж. Эмсли «Элементы» (М.: Мир, 1993).

Ионные радиусы (по Шеннону и Прюитту)

Ион	КЧ	*r*, Å	Ион	КЧ	*r*, Å	Ион	КЧ	*r*, Å	Ион	КЧ	*r*, Å	Ион	КЧ	*r*, Å
Ag^{+}	2	0,67	Cr^{6+}	4	0,30	Li^{+}	6	0,74	Pm^{3+}	6	0,979	Th^{4+}	8	1,06
	4 кв.	1,04	Cs^{+}	6	1,70	Lu^{3+}	6	0,848	Po^{4+}	8	1,10	Ti^{2+}	6	0,86
	6	1,15		12	1,88	Mg^{2+}	6	0,720	Pr^{3+}	6	1,013	Ti^{3+}	6	0,67
Al^{3+}	4	0,39	Cu^{2+}	4 кв.	0,62	Mn^{2+}	6 в.с.	0,820	Pr^{4+}	8	0,99	Ti^{4+}	6	0,605
	6	0,53		6	0,73	Mn^{3+}	6 в.с.	0,65	Pt^{4+}	6	0,63	Tl^{+}	6	1,50
As^{5+}	4	0,34	Dy^{3+}	6	0,908	Mn^{4+}	6	0,540	Pu^{4+}	8	0,96		8	1,60
	6	0,50	Er^{3+}	6	0,881	Mn^{6+}	4	0,27	Rb^{+}	6	1,49		12	1,76
Au^{3+}	4 кв.	0,70	Eu^{3+}	6	0,950	Mn^{7+}	4	0,26		12	1,73	Tl^{3+}	6	0,880
B^{3+}	3	0,02	F^{-}	2	1,285	Mo^{4+}	6	0,650	Re^{4+}	6	0,63	Tm^{3+}	6	0,860
	4	0,12		4	1,31	Mo^{6+}	4	0,42	Re^{7+}	4	0,40	U^{4+}	8	1,00
Ba^{2+}	6	1,36		6	1,33		6	0,60	Rh^{3+}	6	0,665	U^{5+}	6	0,76
	8	1,42	Fe^{2+}	6 н.с.	0,61	Na^{+}	6	1,02	Ru^{4+}	6	0,620	U^{6+}	2	0,45
	12	1,60		6 в.с.	0,70	Nb^{5+}	6	0,64	S^{2-}	6	1,84		6	0,75
Be^{2+}	4	0,27	Fe^{3+}	6 н.с.	0,55	Nd^{3+}	6	0,995	S^{6+}	4	0,12	V^{2+}	6	0,79
Bi^{3+}	6	1,02		6 в.с.	0,645	Ni^{2+}	6	0,700	Sb^{3+}	5	0,80	V^{3+}	6	0,640
Br^{-}	6	1,96	Ga^{3+}	4	0,47	Ni^{3+}	6 н.с	0,56	Sb^{5+}	6	0,61	V^{4+}	6	0,59
Ca^{2+}	6	1,00		6	0,620		6 в.с.	0,60	Sc^{3+}	6	0,730	V^{5+}	4	0,355
	8	1,12	Gd^{3+}	6	0,938	Np^{4+}	8	0,98	Se^{6+}	4	0,29		6	0,54
	12	1,35	Ge^{4+}	4	0,40	O^{2-}	2	2,35	Si^{4+}	4	0,26	W^{4+}	6	0,650

Cd^{2+}	6	0,95	Hf^{4+}	6	0,71		4	2,38	Sm^{3+}	6	0,964	W^{6+}	4	0,41
Ce^{3+}	6	1,034	Hg^{2+}	6	1,02		6	1,40	Sn^{4+}	6	0,690		6	0,56
Ce^{4+}	8	0,97	Ho^{3+}	6	0,894	Os^{4+}	6	0,630	Sn^{2+}	6	1,16	Y^{3+}	6	0,892
Cl^{-}	6	1,81	I^{-}	6	2,20	P^{5+}	4	0,17		8	1,25	Yb^{3+}	6	0,858
Co^{2+}	6 н.с.	0,65	In^{3+}	6	0,740	Pa^{4+}	8	1,01		12	1,44	Zn^{2+}	4	0,60
	6 в.с.	0,74	Ir^{3+}	6	0,73	Pb^{2+}	6	1,18	Ta^{5+}	6	0,64		6	0,745
Co^{3+}	6 н.с.	0,525	Ir^{4+}	6	0,63	Pb^{4+}	6	0,775	Tb^{3+}	6	0,923	Zr^{4+}	6	0,72
	6 в.с.	0,61	K^{+}	6	1,38	Pd^{2+}	4 кв.	0,64	Tb^{4+}	8	0,88			
Cr^{2+}	6 в.с.	0,82		12	1,60		6	0,86	Tc^{4+}	6	0,64			
Cr^{3+}	6	0,615	La^{3+}	6	1,061	Pd^{4+}	6	0,62	Te^{4+}	3	0,52			

Примечание. 1 Å = 10 нм; в.с. — высокоспиновое состояние; н.с. — низкоспиновое состояние; кв. — квадрат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001. — 743 с.

Гиллеспи Р., Харгиттари И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. — М.: Мир, 1992. — 296 с.

Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 330 с.

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. — М.: Мир, 1988. — Т. 1. — С. 556.

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. — М.: Мир, 1988. — Т. 2. — С. 334.

Дей К., Седбин Д. Теоретическая неорганическая химия. — М.: Химия, 1967. — 432 с.

Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. — М.: Мир, 1985. — 326 с.

Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. — М.: Мир, 1987. — Т. 1. — 652 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. — М.: — Мир, 1979. — 678 с.

Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 288 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002. — 462 с.

Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1999. — 528 с.

Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1975. — 276 с.

Третьяков Ю. Д. Точечные дефекты и свойства неорганических материалов. — М.: Знание, 1974. — 62 с.

Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических оксидов. — М.: Изд-во МГУ, 1972. — 348 с.

Фримантл М. Химия в действии: В 2 т. — М.: Мир, 1998. — Т. 1. — 528 с.

Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто — М.: Мир, 1982. — 319 с.

Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. — М.: Химия, 1987. — 696 с.

Ярославцев А. Б. Основы физической химии. — М.: Научный мир, 1998. — 230 с.

Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1978, 17, 1—15.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Тамм Марина Евгеньевна,
Третьяков Юрий Дмитриевич

Неорганическая химия

Том 1

Физико-химические основы неорганической химии

Под ред. Ю.Д.Третьякова

Учебник

Редактор *А.А.Дроздов*
Технический редактор *О.С.Александрова*
Компьютерная верстка: *Л.М.Беляева*
Корректоры *Л.С.Зенович*, *А.П.Сизова*, *Л.В.Гаврилина*

Диапозитивы предоставлены издательством.

Изд. № А-916-I/2. Подписано в печать 05.03.2004. Формат 70 × 100/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 19,5.
Тираж 4000 экз. Заказ №13063.

Лицензия ИД № 02025 от 13.06.2000. Издательский центр «Академия».
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.003903.06.03 от 05.06.2003.
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 223. Тел./факс: (095)330-1092, 334-8337.

Отпечатано на Саратовском полиграфическом комбинате.
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.